

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEROGRAFICA, GEOFISICA E ENERGIA



Implementação da Diretiva 2010/75/EU - Emissões Industriais Estudo de Caso: Refinaria de Sines

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Marco António Santos Nobre Ferreira

Dissertação orientada por:
Dulce Boavida (FCUL) e Adelaide Mendes (Galp Energia)

2015

Resumo

A política ambiental europeia baseia-se nos princípios da precaução, da prevenção e da correção da poluição na fonte, e no princípio do «poluidor-pagador». Neste contexto, a legislação ambiental da UE tem vindo a ser consolidada e atualmente encontram-se em vigor várias diretivas, onde se inclui a Diretiva 2010/75/EU. Esta fixa os requisitos em termos de emissões de poluentes para a atmosfera, água e solo, assim como dos resíduos provenientes de instalações industriais e agrícolas. O estabelecimento de Valores Limites de Emissão (VLEs) e a adoção de Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) na indústria tornaram-se fatores estratégicos na implementação das políticas de proteção ambiental. Estas obrigações têm, ou poderão, ter um impacto nas estratégias de crescimento, o que levou a que as empresas industriais iniciassem estudos internos de avaliação e modificação de processos, nomeadamente na refinação de petróleo e de gás.

Com o presente trabalho pretendeu-se analisar o impacto da legislação ambiental na definição das melhores estratégias ambiental e económica, na indústria de refinação de petróleo, em Portugal. Para tal realizou-se um estudo de caso - Refinaria de Sines, onde se incluiu o levantamento das principais Diretivas Europeias e legislação portuguesa aplicáveis às emissões nessa unidade e se analisaram as implicações que decorrem dessa legislação, desde o processo de implementação até a operacionalização industrial.

Esta análise permitiu verificar que, é possível determinar diferentes cenários com o máximo possível de combustível líquido, e ao mesmo tempo cumprir e respeitar as normas ambientais Europeias. A metodologia aplicada permite definir estratégias de crescimento para diferentes cenários, em especial com a variação do preço do crude.

Palavras-chave: Valor Limite de Emissão, SO₂, Refinaria

Abstract

European environment policy rests on the principles of precaution, prevention and rectifying pollution at source, and on the 'polluter pays' principle. In this context, the EU environmental legislation has been consolidated and currently are in place several policies, which includes the Directive 2010/75 / EU. This sets out the requirements in terms of pollutant emissions to air, water and soil as well as waste from industrial and agricultural installations. Establishing Emission Limit Values (ELVs) and the adoption of Best Available Techniques (BAT) in the industry have become key factors in the implementation of environmental protection policies. These obligations have or may have an impact on growth strategies, which led to industrial companies initiate internal evaluation studies and modification from processes, particularly in the oil and gas refining.

The present study aimed to analyse the impact of environmental legislation on the definition of best environmental and economic strategies in the oil refining industry in Portugal. To this end we carried out a case study - Sines Refinery, where it included a survey of the main European Directives and Portuguese legislation applicable to emissions that drive and analyze the implications stemming from this legislation, since the implementation process to the industrial operation.

This analysis has shown that it is possible to determine different scenarios with the maximum possible liquid fuel and at the same time comply with and respect the European environmental standards. The applied methodology allows defining growth strategies for different scenarios, especially with the change in crude oil prices.

Keywords: Emission Limit Values, SO₂, Refinery

Índice

Resumo.....	3
Abstract	4
Índice de Figuras	7
Índice de Tabelas.....	8
Agradecimentos.....	9
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contexto	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo Geral	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
1.3 Organização.....	2
2. ENQUADRAMENTO GERAL	5
2.1 Refinação de Petróleo	9
2.1.1 Combustíveis	10
2.1.2 Principais poluentes ou poluentes primários.....	11
2.1.3 Emissões de Dióxido de Enxofre e a Poluição Atmosférica	13
2.2 Refinarias de Sines e Matosinhos	14
2.2.1 Refinaria de Sines	14
2.2.2 Refinaria de Matosinhos	20
3. METODOLOGIA	23
3.1 Desvalorização do preço do petróleo	23
4. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO	25
4.1 A Diretiva Europeia 2010/75/EU e a Legislação Nacional	25
4.2 Disposições Aplicáveis à Licença Ambiental	28
4.2.1 Refinaria de Sines	28
4.3 Níveis de Emissão Associados às Melhores Técnicas Disponíveis	31
5. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CUMPRIMENTO DOS NORMATIVOS	35

5.1	Métodos de Cálculo.....	35
5.2	Elementos Essenciais	38
6.	EMISSIONES ATMOSFÉRICAS DA REFINARIA DE SINES	41
6.1	Fatores de Emissão.....	41
6.2	Valores de Emissão Mais Eficientes	43
6.2.1	Análise Comparativa	49
7.	CONCLUSÕES.....	51
8.	REFERÊNCIAS	53
9.	Anexos.....	55
9.1	Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) contempladas na Instalação -Anexo I2. da LA de Sines	55

Índice de Figuras

Figura 1 - Reservas reconhecidas mundialmente (Intitute for Prospective Technological et al., 2013)	5
Figura 2 - Distribuição de refinarias na União Europeia, Noruega e Turquia(Intitute for Prospective Technological et al., 2013).....	6
Figura 3 – Localizacao das Refinarias (Galp Energia, 2015h)	8
Figura 4 - Aparelho refinador da GALP (Sines & Matosinhos, 2014)	8
Figura 5 - Coluna destilação (Galp Energia, 2015b).....	9
Figura 6 - Diminuição doSO ₂ (toneladas) emitido nas Refinarias Galp (Galp Energia, 2015e)	12
Figura 7 - A variação da emissão de NO _x (toneladas) nas Refinarias da Galp	13
Figura 8 – Diagrama geral de processos da Refinara de Sines (Galp Energia, 2013b)	18
Figura 9 - Variação do barril de petróleo entre 2013 e 2015 (Solutions, 2015)	24
Figura 10 - Quantidade de CO ₂ para os diferentes cenários	45
Figura 11 - Concentração de SO ₂ para os diferentes casos	46
Figura 12 - Custos envolvidos nos cenários.....	48
Figura 13 - Custos associados (S=1,4%) nos anos 2013 e 2015	50

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Monitorização e Valores Limite das Emissão para a Atmosfera das Fontes FF1 (Chaminé principal) (Ambiente, 2008).....	30
Tabela 2 - Condições de referência para os VEA-MTD (Comissão Europeia, 2014).....	32
Tabela 3 - Monitorização de emissões para a atmosfera e principais parâmetros processuais (Comissão Europeia, 2014).....	33
Tabela 4 – Valores limite de emissão (mg/Nm ³) de SO ₂ , combustíveis Sólidos e Líquidos	34
Tabela 5 – Valores limite de emissão (mg/Nm ³) de SO ₂ , combustíveis Gasosos.....	34
Tabela 6 – Valores limite de emissão (mg/Nm ³) de NO _x , combustíveis Sólidos e Líquidos	34
Tabela 7 – Valores limite de emissão (mg/Nm ³) de partículas, combustíveis Sólidos e Líquidos.....	34
Tabela 8 - Avaliação dos Valores Limite na Refinaria de Sines	38
Tabela 9 - <i>Data sheet</i> das fornalhas	41
Tabela 10 - Valores Limite de Emissão	42
Tabela 11 - Propriedades dos combustíveis utilizados (Galp Energia, 2013c).....	42
Tabela 12 – Cotações dos Combustíveis (Galp Energia, 2013a).....	42
Tabela 13 - Preços obtidos por interpolação.....	43
Tabela 14 - Determinação da concentração	43
Tabela 15 - Cenários de concentração de SO ₂ cenários (RPC 1%S).....	44
Tabela 16 - Cenários de concentração de SO ₂ cenários (RPC 1,4%S)	44
Tabela 17 - Cenários de concentração de SO ₂ cenários (RPC 2%S)	45
Tabela 18 - Custos (teor S de 1%, 1,4% e 2%).....	47
Tabela 19 - Custos (teor S 1%)	47
Tabela 20 - Custos (teor S 1,4%)	47
Tabela 21 - Custos (teor S 2%)	48
Tabela 22 - Cotação de combustíveis para 2013 e 2015	49

Agradecimentos

A realização desta dissertação marca o fim de uma importante etapa da minha vida. Gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma decisiva para a sua concretização.

Em primeiro lugar, à Galp Energia por me terem dado a oportunidade de realizar este estágio na Direcção Técnica de Refinação, assim tendo a oportunidade de aprofundar os meus conhecimentos sobre as Emissões Industriais e mundo empresarial.

À Professora Dulce Boavida e à Engenheira Adelaide Mendes (Orientadora e Co-orientadora, respectivamente) pela disponibilidade, colaboração, conhecimentos transmitidos e capacidade de estímulo ao longo de todo o trabalho. A todos os colegas Direcção Técnica de Refinação da Galp pela recepção e demonstração de carinho e apoio, no início e no decorrer do meu estágio.

À Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, agradeço a excelência da formação prestada e conhecimentos transmitidos, que foram úteis para a minha formação académica e para esta dissertação.

Aos meus camaradas e amigos, que iniciaram comigo esta caminhada, agradeço a força, a amizade e a confiança que depositaram em mim. Um agradecimento especial às minhas colegas de casa, Viviane Monteiro e Carla Pinto pela compreensão nas horas de sufoco, sempre apoiando sem força a medir. À minha grande amiga e colega de faculdade Inês Ramalho pela paciência e pela troca de apoio fornecido durante essa jornada da nossa vida.

Por último, manifesto um sentido e profundo reconhecimento aos meus pais e minha irmã, a quem dedico o meu trabalho, pelo apoio incondicional ao longo destes anos. Tendo a minha irmã, Djasmin Ferreira um papel fundamental para a realização desta dissertação.

A todos que me ajudaram a ser quem sou, que depositam confiança em mim e para os quais sou uma esperança, resta-me afincadamente não vos desiludir. Muito obrigado.

LISTA DE ABREVIATURAS

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

AIA – Avaliação de Impacte Ambiental

ATE – Alto Teor de Enxofre

BAT – *Best Available Techniques*

BREF - *BAT Reference Document*

BTE – Baixo Teor de Enxofre

CAE – Classificação Portuguesa de Atividades Económicas

CE – Comissão Europeia

CLC – Companhia Logística de Combustíveis

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

DWT – *Dead Weight Tonnage*

EC – Entidade Coordenadora

EM - Estados Membros

ETARI – Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

FCC – *Fluid Catalytic Cracking*

FG – Fuel Gas

GEE – Gases de Efeito Estufa

GN – Gás Natural

GPL- Gás de Petróleo Liquefeito

LA – Licença Ambiental

MTD – Melhores Técnicas Disponíveis

MTBE – *Methyl Tertiary Butyl Ether*

OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PCIP – Prevenção e Controlo Integrado da Poluição

PDA – Plano de Desempenho Ambiental

PNRE – Plano Nacional de Redução de Emissões

PTS – Partículas Totais em Suspensão

RAA – Relatório Ambiental Anual

RAT BTE – Resíduo Atmosférico de Baixo Teor de Enxofre

REF – *Reference Document*

RPAG – Regime de Prevenção de Acidentes Graves

RPC – Resíduo Processual Combustível

VEA – Valores de Emissão Associados

VLE – Valores Limites de Emissão

UE – União Europeia

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

A política ambiental europeia baseia-se nos princípios da precaução, da prevenção e da correção da poluição na fonte, e no princípio do «poluidor-pagador». A União Europeia (UE) assumiu o compromisso de redução de emissões poluentes, entre eles as emissões de Gases com Efeito de Estufa (GEE) devendo reduzir de 20% as emissões até 2020 face aos anos 90 (Agência Portuguesa do Ambiente e Comité Executivo da Comissão para Alterações Climáticas, 2012). Para garantir o cumprimento dos seus objetivos, definiu um conjunto de regras aplicáveis à prevenção e ao controlo integrados da poluição proveniente das actividades industriais, nas quais se incluem as indústrias de energia.

Um conjunto de Diretivas foi adotadas pelo Parlamento Europeu com destaque para as mais recentes, tais como a Diretiva 2008/1/CE (Parlamento Europeu e do Conselho, 2008) relativa à prevenção e controlo integrado da poluição, a Decisão nº 406/2009/CE (Parlamento Europeu e do Conselho, 2008) relativa aos esforços que cada Estado Membro deve assumir em termos de redução das suas emissões de gases com efeito de estufa visando os compromissos assumidos em termos de redução das emissões de gases com efeito estufa da Comunidade até 2020 e a Diretiva 2010/75/EU (Parlamento Europeu e do Conselho, 2010) relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrado da poluição). A Diretiva 2010/75/EU condensou e integrou num único documento todas as medidas até a data adotadas pela União Europeia e trouxe algumas novidades em termos de limites de emissão para a atmosfera e do regime de licenças.

A Diretiva 2003/87/CE (Parlamento Europeu e do Conselho, 2003) já estabelecia as normas respeitantes a um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa na Comunidade que por sua vez foi transposto para a ordem jurídica portuguesa através do Decreto – Lei nº 38/2013 (Ministério da Agricultura e do Mar, 2013). A Diretiva 2010/75/EU (Parlamento Europeu e do Conselho, 2010) fixa os requisitos em termos de emissões poluentes para a atmosfera, água e solo, assim como os resíduos provenientes de instalações industriais e agrícolas, com o objetivo de atingir um elevado nível de proteção do meio ambiente e da saúde.

Os vários aspetos ambientais têm vindo a assumir uma relevância crescente na formulação de políticas de desenvolvimento económico e na definição de estratégias das empresas. A fim de cumprir essas políticas de proteção ambiental, o estabelecimento de Valores Limites de Emissão (VLEs) torna-se um dos fatores estratégicos para o desenvolvimento das empresas. Além do cumprimento dos VLE, a adoção de Melhores Técnicas Disponíveis (MTD), nomeadamente no caso concreto da refinação de petróleo e de gás, é uma das políticas que deverá ser posta em prática.

No caso de Portugal, a Galp Energia (GALP) é hoje o único grupo integrado de produtos petrolíferos e gás natural, com atividades que se estendem desde a exploração e produção de petróleo e gás natural, à refinação e distribuição de produtos petrolíferos, à distribuição e venda de gás natural e energia elétrica (Galp Energia, 2015a). Esta empresa assumiu os requisitos da Diretiva 2010/75/EU (Parlamento Europeu e do Conselho, 2010), como um dos desafios prioritários, e tem vindo a realizar esforços, visando a redução global de emissões através de várias aplicações, quer aplicações técnicas

com o intuito de melhorar a eficiência energética nas duas refinarias que possui, quer através de outras medidas de redução direta.

Consequentemente, a GALP aprovou e implementou Planos de Desempenho Ambiental (PDA) (Galp Energia, 2014 e Galp Energia, 2015j) e, no âmbito das Licenças Ambientais n.ºs 210/2008 e 190/0.2/2011, concedidas nos termos do Decreto-lei n.º 173/2008, para as suas duas refinarias (Matosinhos e Sines, respetivamente). Os PDAs estabelecem as ações a serem realizadas com vista a atingir os níveis de emissões que cada instalação deverá cumprir.

A integração da vertente ambiental nas políticas económicas e energéticas na indústria da refinação, reveste-se de grande atualidade e interesse significativo, pelo que importa realizar uma análise detalhada das suas implicações. Com o documento de referência das Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) para a refinação de óleos minerais e de gás atualizado em 2013 (Comissão Europeia, 2014), com as novas técnicas de redução de poluentes e novos Valores Limites de Emissão (VLE), as empresas de energia verificaram a necessidade de atualizar os seus VLE e as técnicas a aplicar nas suas unidades industriais. No caso da refinação de petróleo, as emissões de SO₂ podem ter um papel de destaque que importa analisar.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Com o presente trabalho pretendeu-se analisar o impacto da legislação ambiental na definição das melhores estratégias ambiental e económica, na indústria de refinação de petróleo, em Portugal. Para tal, realizou-se um estudo de caso - Refinaria de Sines, onde se incluiu o levantamento das principais Diretivas Europeias e legislação portuguesa, aplicáveis às emissões nessa instalação, e se analisaram as implicações que decorrem dessa legislação, desde o processo de implementação até a operacionalização industrial.

1.2.2 Objetivos Específicos

Ao quantificar e medir o desempenho da Refinaria de Sines, pretendeu-se contribuir para:

- Avaliar o grau de cumprimento dos VLE dos poluentes;
- Identificar a melhor opção, em termos de quantidade máxima de combustível líquido na mistura, que seja ambientalmente aceitável e quais as suas implicações económicas.

Pretendeu-se aprofundar o conhecimento da realidade associada à indústria de refinação, com particular ênfase nas emissões associadas ao cumprimento do estabelecido na Diretiva Europeia 2010/75/EU (Parlamento Europeu e do Conselho, 2010), com vista a determinar um cenário plausível em que na queima mista de combustíveis nestas instalações industriais, cumpra os VLE estabelecidos pela legislação.

1.3 Organização

O presente trabalho encontra-se organizado da seguinte forma:

No capítulo 2, apresenta-se um enquadramento geral e descrição dos aparelhos refinadores, incluindo os principais conceitos em termos da refinação do petróleo e dos seus destilados, assim como as suas emissões. É também apresentada uma visão do aparelho refinador da Galp Energia. No capítulo 3,

descreve-se a metodologia utilizada, para a análise do cumprimento dos valores limites a cumprir, e uma abordagem geral à variação do preço nos últimos anos. No capítulo 4, é apresentado um enquadramento legislativo, europeu e nacional, da legislação a cumprir pela indústria de refinação.

No capítulo 5, é descrito o método de cálculo seguido para que haja cumprimento das normas, expressos em valores limites de emissão (VLE).

No capítulo 6, são apresentados os resultados do estudo de caso considerado.

E por fim, no capítulo 7 encontram-se as principais conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2. ENQUADRAMENTO GERAL

Em 2012, existiam 655 refinarias em todo mundo, tendo uma capacidade total de produção de cerca de 4.400 milhões ton/ano, sendo o continente asiático a região com maior capacidade de refinação com cerca de 25% do total. De seguida, a América do Norte e Europa com 20%. Os Estados Unidos da América, seguido pela China, Rússia e Japão eram os países de de topo na refinação (Council, 2011).

A nível económico e político, a indústria da refinação mundial, tem vindo a sofrer mudanças consideráveis a longo do tempo. Nos últimos anos, o aumento no esforço para a exploração do petróleo e do gás e na sua produção, bem como na redução de custos envolvidos nessas atividades, resultou na estabilidade de reservas reconhecidas mundialmente (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

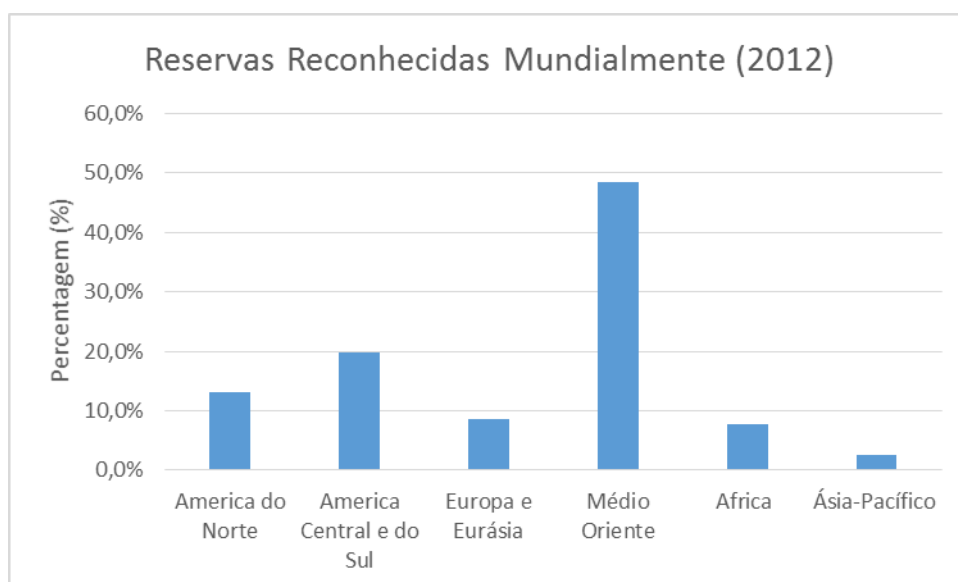


Figura 1 - Reservas reconhecidas mundialmente (Intitute for Prospective Technological et al., 2013)

Segundo os especialistas, prevê-se baixas margens para as futuras décadas, com uma possibilidade de racionalização baixando a capacidade. Como uma tendência geral, o investimento passou para a exploração e perfuração (IEA / OECD, 2013).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA / OECD, 2013) 15 refinarias europeias foram fechadas no período de 2008-2013, com um declínio na capacidade de 8%. No contexto de uma procura constante de produtos de transporte com menor impacto ambiental, a União Europeia está a promover os biocombustíveis, bioprodutos e investimento em biorefinarias para reduzir a dependência de matérias-primas de combustíveis fósseis e matérias-primas importadas.

As refinarias europeias são caracterizadas por um excesso de capacidades de processamento primário, uma incompatibilidade entre a produção e a procura do mercado, e um excesso de capacidade de

conversão. Há muitas refinarias que produzem muita gasolina (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

Existem cerca de 120 refinarias de petróleo espalhadas pelos países da União Europeia. Destas cerca de dez refinarias especializadas que produzem principalmente óleos base para lubrificantes ou betumes (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

A Figura 2 apresenta distribuição das refinarias europeias pelos diferentes países. Estas são principalmente situadas perto do mar ou de um grande rio, para satisfazer as suas grandes necessidades de de água de refrigeração, bem como para facilitar o transporte marítimo de matérias-primas e produtos (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

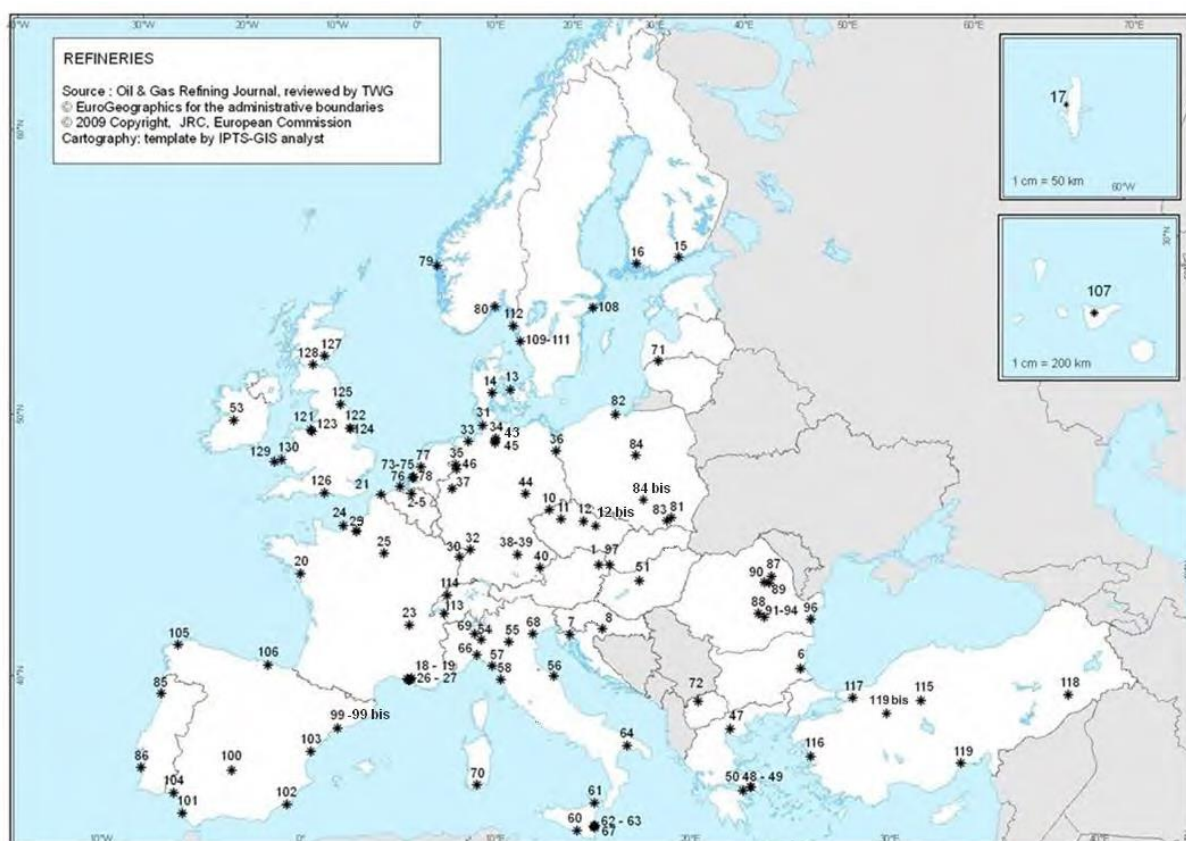


Figura 2 - Distribuição de refinarias na União Europeia, Noruega e Turquia(Intitute for Prospective Technological et al., 2013)

A Galp Energia (GALP) é única empresa em Portugal que possui refinarias de petróleo, a Refinaria de Sines e a de Matosinhos, com uma capacidade de processamento total de 330 mil barris por dia (Galp Energia, 2015i).

A GALP foi constituída em Abril de 1999, e trata-se de uma *holding* responsável pela reestruturação do sector energético em Portugal, nas áreas do petróleo e do gás natural. Sendo uma empresa de referência no mercado ibérico de energia, o seu aparelho refinador é constituído pelas refinarias de Sines e de Matosinhos (Figura 3). A atividade da GALP divide-se, fundamentalmente, em três grandes segmentos de negócio: Exploração & Produção, Refinação & Distribuição e Gás & Power (Galp Energia, 2015g). Tem como compromisso a melhoria contínua da qualidade dos seus processos,

produtos e serviços, o desempenho ambiental e a segurança das pessoas e bens, como também o contributo para um desenvolvimento sustentável.

Para tal, a GALP tem como objetivos de sustentabilidade:

- Proteger a saúde e segurança dos colaboradores e de todas as pessoas afetadas pelas suas atividades;
- Satisfazer as necessidades dos clientes fornecendo-lhes produtos e serviços que correspondam às suas expectativas de modo a estabelecer uma relação de confiança e fidelidade para com a marca Galp;
- Cumprir a legislação e regulamentos operacionais, ambientais, de segurança e saúde aplicáveis às suas atividades;
- Aplicar as melhores práticas e estabelecer estratégias de prevenção contínua de riscos para a segurança, a saúde e o ambiente;
- Assegurar a utilização eficiente da energia e dos recursos e a incorporação de tecnologias seguras e inovadoras na gestão das suas atividades, minimizando a poluição e a produção de resíduos, de forma a garantir a sustentabilidade da Empresa e do meio ambiente envolvente;
- Promover a sensibilização e a formação dos colaboradores para o cumprimento das suas obrigações individuais e coletivas na segurança das atividades, na proteção do ambiente e na melhoria da qualidade de vida;
- Incluir metas e objetivos de Ambiente, Qualidade e Segurança nos planos de negócio, medindo e avaliando os resultados obtidos para assegurar a sua eficácia e melhoria;
- Informar, de forma responsável e transparente, as partes interessadas (acionistas, colaboradores, clientes, fornecedores, autoridades, comunidade) sobre o desempenho em Ambiente, Qualidade, Segurança e Saúde;
- Aplicar os requisitos de gestão ambiental, da qualidade e da segurança estabelecidos em normas internacionalmente reconhecidas.

Com vista a maximizar e melhorar a produção de *diesel*, a Galp Energia concluiu no final de 2012 o processo de conversão das duas refinarias, Sines e Matosinhos.



Figura 3 – Localizacao das Refinarias (Galp Energia, 2015h)

Esta conversão teve como objetivo principal atender às necessidades do mercado, tendo aumentado a produção de gasóleo e diminuído a produção de gasolina. Além de responder a estas necessidades, a diminuição de custos da matéria-prima foi também um dos objetivos, ou seja, passou a tratar *crudes* pesados para produção de *diesel* minimizando os custos, já que normalmente os preços dos *crudes* pesados são mais baixos (Galp Energia, 2015i). Além de permitir à GALP reduzir importações, esta conversão fortaleceu a complementaridade operacional das duas refinarias, e com a troca de produtos (Figura 3) entre as refinarias criou um sistema refinador totalmente integrado. Com vista a uma resposta mais rápida a alterações da procura de produtos refinados, a conversão alterou o perfil de produção, através de uma maior flexibilidade das unidades do aparelho refinador (Galp Energia, 2015i).

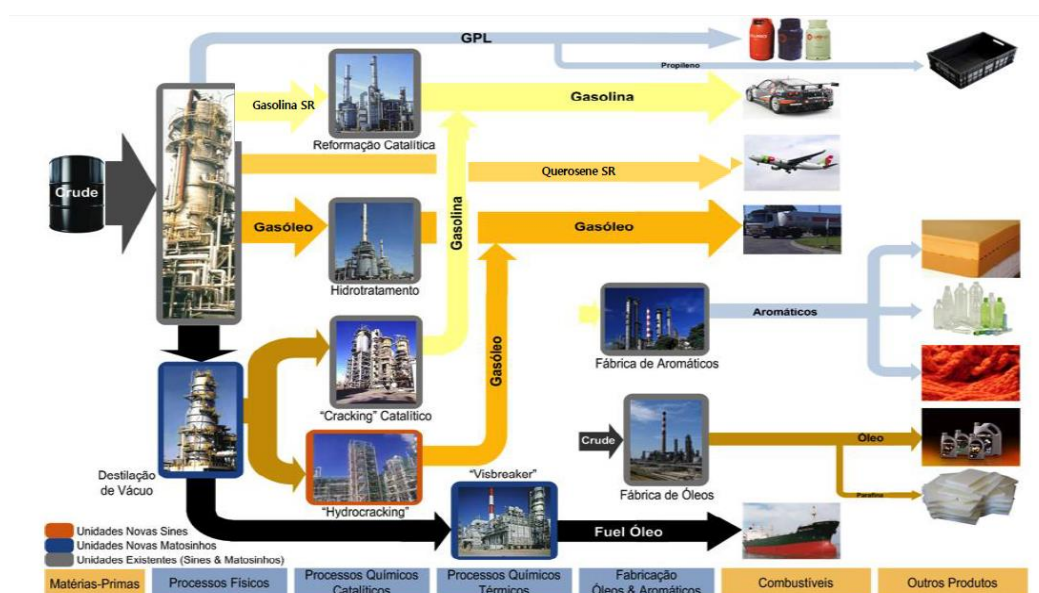


Figura 4 - Aparelho refinador da GALP (Sines & Matosinhos, 2014)

Presentemente, a Refinaria de Sines compreende as atividades de refinação de petróleo e refinados associadas a esta, nomeadamente atividades de enchimento e expedição, encontrando-se interligada ao terminal Portuário de Sines e à CLC (Companhia Logística de Combustíveis) via gasoduto.

2.1 Refinação de Petróleo

O petróleo bruto é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos. O processo de refinação passa pela separação dos principais componentes para um melhor aproveitamento. Esta separação é feita com base nas temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos, transformando-os posteriormente em diferentes produtos intermédios e finais derivados do petróleo, como GPL, químicos, combustíveis rodoviários e de aviação, lubrificantes, óleos e betumes (Galp Energia, 2015i).

No geral, existem quatro estágios para a refinação do petróleo bruto:

1. Separação,
2. Conversão (e purificação),
3. Processamento e,
4. Tratamento.

O primeiro processo de refinação do petróleo bruto é a destilação fracionada, que assenta na diferença das temperaturas de ebulição (Theresa Knott, 2015). Para esse efeito, utiliza-se uma coluna de destilação (Figura 5), que é constituída por compartimentos a diferentes alturas, sendo que cada um desses compartimentos apresenta diferentes temperaturas, e à medida que a altura aumenta a temperatura diminui. Quando o petróleo é aquecido na fornalha, os componentes com baixa temperatura de ebulição, ou seja, os mais voláteis sobem ao topo da coluna e os de temperatura de ebulição elevada permanecem na zona mais abaixo (Galp Energia, 2015f).

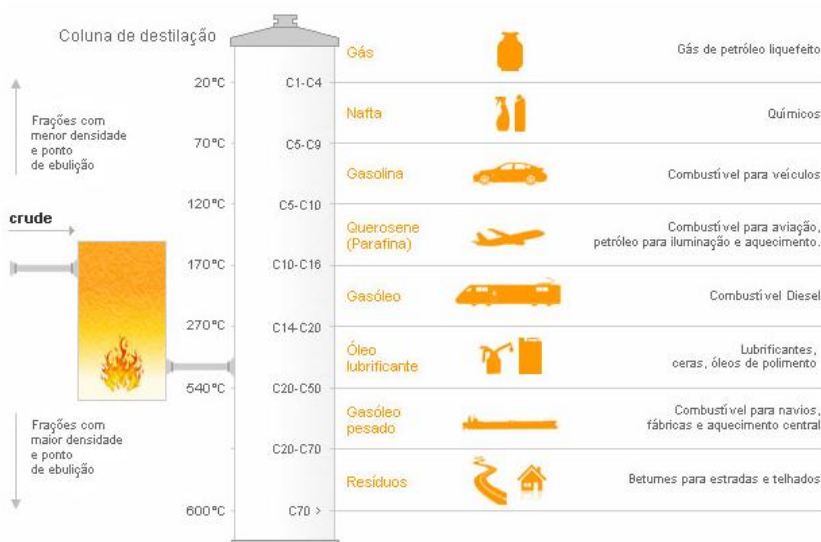


Figura 5 - Coluna destilação (Galp Energia, 2015b)

Depois do processo de separação, a fase seguinte é a conversão desses produtos intermédios provenientes da destilação, que são encaminhados para unidades de pré-tratamento. Depois desses dois processos físicos o petróleo passa para a terceira fase, mas agora usa um processo químico, ou seja, existe um processamento químico das frações de menos interesse comercial em frações de

interesse comercial. Por fim, o último processo define-se pelo tratamento e mistura de produtos intermédios, por remoção de compostos indesejáveis para integração em produtos finais (Galp Energia, 2015f).

Basicamente, as refinarias dividem-se em duas classes: refinarias simples e refinarias complexas. No geral, as refinarias simples realizam somente a destilação atmosférica e as complexas incluem os restantes processos.

2.1.1 Combustíveis

Os combustíveis queimados na combustão convencional são classificados como gasosos, líquidos, e sólidos. Os combustíveis são o gás natural, os derivados do petróleo bruto, de onde se destacam as gasolinas, gasóleos, querosene e fuelóleo, e o carvão.

- *Gás natural, GN*

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves e pequenas quantidades de inertes, e encontra-se em estado gasoso à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Ou seja, o GN requer um processamento mínimo para ser utilizado e gera menos emissões na utilização relativamente a outros combustíveis fósseis, o que faz com que o GN seja um combustível importante para redução das emissões de dióxido de carbono e outras emissões atmosféricas (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

- *Resíduo Processual Combustível, RPC*

Na refinaria de Sines é utilizado RPC, preparado na Movimentação de Produtos por *blending* de diversos componentes intermédios e fornecido à Central de Utilidades, onde é armazenado em três reservatórios (Vieira, 2011), não sendo um produto comercial.

- *Fuel Gas, FG*

A maior parte do combustível utilizado numa refinaria é o FG. Este é uma mistura de metano, etano, etileno e hidrogénio, e pode conter algum CO e pequenas quantidades de C3, C4, N2 e H2S. O FG é produzido e recolhido no sistema de gás de refinaria, mas tem de ser utilizado continuamente porque, sendo incondensável, não pode ser vendido como um produto. A composição varia ao longo do tempo, dependendo das operações de refinaria e da matéria-prima processada, sendo diferente de um local para outro (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

- Gasolina

A gasolina consiste numa mistura de hidrocarbonetos cuja composição varia segundo o método de obtenção. É constituída na sua maior parte por alcanos contendo 5 a 8 átomos de carbono, contendo também cicloalcanos, hidrocarbonetos aromáticos e, ocasionalmente, alcenos. (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

- Carvão

É um combustível fóssil formado por raízes, troncos, folhas e galhos de árvores, que têm aproximadamente 250 milhões de anos, das regiões sedimentares. Há diferentes tipos de carvão, uns de melhor qualidade como fonte de energia (possuem maior percentagem de carbono) e outros de poder calorífico menor. O carvão mineral é bastante usado para produzir energia elétrica em centrais termelétricas e como matéria-prima no fabrico de aço nas siderurgias (Francisco, 2015).

2.1.2 Principais poluentes ou poluentes primários

(1) Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO₂) é o gás com efeito de estufa. A principal fonte de emissões de CO₂ é a produção de energia. Desde a primeira crise do petróleo em 1973, as refinarias têm feito um esforço concertado para aumentar a eficiência energética. Apesar destas medidas de conservação de energia, o consumo de energia nas refinarias tem aumentado, devido às exigências nas especificações dos produtos e à mudança ao longo dos anos da proporção de gasóleo nos combustíveis rodoviários (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

A produção de CO₂ é uma das consequências da combustão de combustíveis fósseis, sendo que a quantidade de CO₂ emitida para a atmosfera pelas refinarias europeias varia entre 0,15-5,5 milhões de toneladas por ano (dependendo do tipo de refinaria e da integração de energia). As emissões de CO₂ nas centrais de utilidades das refinarias correspondem a cerca de 42% do CO₂ emitido pelas refinarias. O uso de combustíveis líquidos resulta em eficiências térmicas mais baixas e mais emissões de CO₂ relativamente ao uso de combustíveis gasosos (Intitute for Prospective Technological et al., 2013). Para ter uma noção da quantidade de dióxido de carbono emitido por uma refinaria, é necessário saber quantos quilogramas de CO₂ são emitidos por cada quilograma de combustível queimado, ou seja, os fatores de emissão de CO₂.

A GALP está comprometida em melhorar progressivamente do seu desempenho no que diz respeito às emissões de CO₂. Nos últimos anos têm-se verificado um importante progresso relativamente às emissões de CO₂, demonstrando o custo-eficácia do atual esquema europeu de comércio de carbono como estímulo à redução das emissões. Também o projeto de conversão das refinarias, terminado em 2012, foi fundamental para a redução de emissões de poluentes atmosféricos, uma vez que permite uma produção adicional de gasóleo (do *hidrocracking*), que induz a redução das emissões de poluentes atmosféricos com origem nos transportes rodoviários (Galp Energia, 2015d).

(2) Óxidos de enxofre (SO_x)

O dióxido de enxofre (SO₂) é um gás incolor e com um cheiro intenso. Pode ser encontrado, naturalmente, na atmosfera em elevadas concentrações como resultado de atividade vulcânica. A sua origem antropogénica resulta da queima de combustíveis fósseis que contêm enxofre. Nos últimos 10 a 15 anos tem sido verificada uma redução geral assinalável das concentrações à escala global. Os principais responsáveis são os sectores de produção de energia, outros processos industriais e os transportes rodoviários.

O dióxido de enxofre é um poluente irritante para as mucosas oculares e vias respiratórias, podendo provocar efeitos agudos e crónicos na saúde, especialmente ao nível do aparelho respiratório. Em

grupos mais sensíveis, como as crianças, pode estar relacionado com o surgimento de problemas do foro respiratório, como asma ou tosse convulsa. Trata-se de um gás acidificante, muito solúvel em água que pode dar origem ao ácido sulfúrico (H_2SO_4), contribuindo portanto para a formação de chuvas ácidas, com as consequências da acidificação das águas e solos, lesões em plantas e degradação de materiais.

A principal fonte de SO_x é a combustão, o enxofre do combustível é transformado numa mistura de dióxido de enxofre (SO_2) e óxido sulfúrico (SO_3) (Intitute for Prospective Technological et al., 2013), resultando principalmente de atividades como queima de fuelóleo pesado e carvão em centrais de produção de energia. Cerca de 80% do SO_2 venha da queima de combustíveis fósseis (eCycle, 2014). Existe uma relação direta entre o enxofre no combustível e os óxidos de enxofre nos gases de combustão. Em geral, o teor de enxofre do combustível utilizado internamente nas refinarias é cuidadosamente equilibrado entre a energia necessária, o tipo de *crude* processado, os limites de emissão e otimizações económicas (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

A GALP, através do consumo de combustíveis com baixo teor de enxofre, da redução do teor de enxofre do RPC e da queima de gás natural em detrimento de combustível líquido, conseguiu nos últimos anos uma redução muito significativa das emissões de óxidos de enxofre para a atmosfera. Além disso, as refinarias têm unidades de recuperação de enxofre, evitando que o mesmo seja emitido para a atmosfera após a dessulfuração dos combustíveis. A figura 6 mostra a diminuição de emissão de SO_2 nas refinarias da GALP (Galp Energia, 2015d).

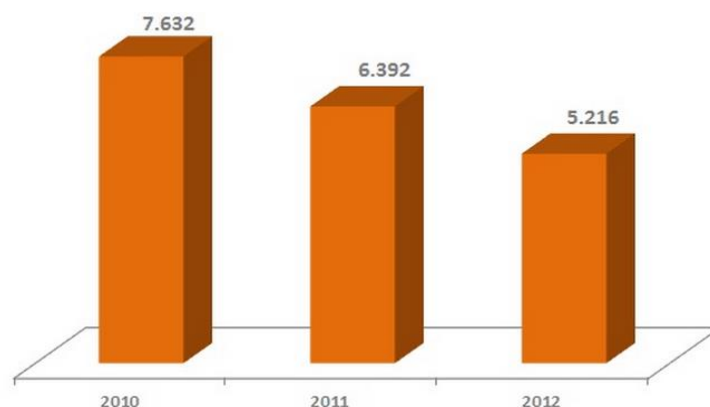


Figura 6 - Diminuição do SO_2 (toneladas) emitido nas Refinarias Galp (Galp Energia, 2015e)

(3) Óxidos de Azoto (NO_x)

Os óxidos de azoto (NO_x), tal como os óxidos de enxofre, quando emitidos para o ar, podem combinar-se com água e formar um componente de "chuva ácida". Além disso, os NO_x em combinação com os compostos orgânicos voláteis e com a luz solar, podem conduzir à formação de ozono ao nível do solo.

A principal fonte de NO_x é a queima de combustível com azoto (maioritariamente originário do próprio ar de combustão) produzindo uma mistura de NO e NO_2 , desempenhando as condições de combustão um papel importante aqui.

Os investimentos efetuados nas refinarias da Galp Energia, concretamente a implementação de queimadores de baixo NO_x, que constituem as melhores técnicas disponíveis, têm minimizado as emissões e, por conseguinte, o impacto na qualidade do ar. Contudo, inerente à produção de combustíveis mais limpos está a emissão de NO_x, o que explica o aumento das emissões (Galp Energia, 2015d). Como prova a figura 7:

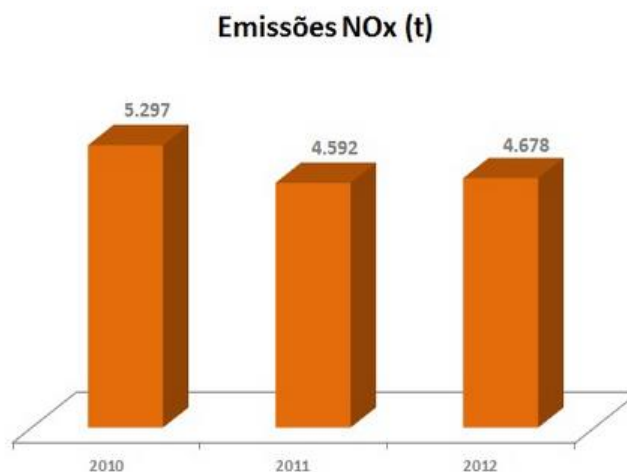


Figura 7 - A variação da emissão de NO_x (toneladas) nas Refinarias da Galp

(4) Partículas

As emissões de partículas tornaram-se um foco de atenção por causa de seus potenciais efeitos adversos para a saúde, em particular no caso das partículas mais pequenas, com um diâmetro aerodinâmico <10 µm e <2,5 µm. As emissões de partículas são causadas principalmente pela combustão de fuelóleo, sendo que outra fonte importante é a unidade de cracking catalítico. O teor em compostos perigosos (por exemplo, metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) nas partículas é de interesse primordial num contexto de refinação (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

A instalação de precipitadores eletrostáticos e a utilização de combustíveis mais limpos são também importantes contributos para a redução das emissões de partículas e do impacto da Galp Energia na qualidade do ar (Galp Energia, 2015d).

2.1.3 Emissões de Dióxido de Enxofre e a Poluição Atmosférica

A aplicação de fatores de emissão quando a composição dos combustíveis varia significativamente deve ser encarada com algumas reservas. Os combustíveis sólidos (carvão e biomassa) têm uma composição muito variável: humidade, conteúdo de cinzas e poder calorífico são fatores que variam consideravelmente entre amostras diferentes, afetando o grau de “pureza” do combustível.

As emissões atmosféricas de alguns compostos são particularmente sensíveis às condições em que se processa a queima do combustível. Um exemplo são as emissões de NO_x, que dependem da temperatura de combustão, e as emissões de CO e hidrocarbonetos, que dependem da relação entre o oxigénio presente e o combustível. A aplicação de fatores de emissão nestes casos deve assim atender às condições consideradas na sua obtenção.

As emissões de óxidos de enxofre podem ser reduzidas através do tratamento dos combustíveis, que consiste na redução do seu teor de enxofre. As emissões de óxidos de enxofre também podem ser reduzidas através de modificações nos processos de combustão, nomeadamente, pela adição de cal em caldeiras convencionais ou pela combustão em leitos fluidizados. No primeiro caso, o SO_2 é capturado na presença de um absorvente (cal ou dolomite) que pode ser adicionado às pastilhas (pellets) de carvão ou injetado em caldeiras de carvão pulverizado. Devido à elevada relação absorvente/enxofre necessários para alcançar taxas de redução satisfatórias, esta tecnologia também produz grandes quantidades de resíduos. No caso de combustão em leitos fluidizados, é possível remover simultaneamente o SO_2 e o NO_x com eficiências relativamente elevadas.

Existem processos de dessulfuração para remover o SO_2 dos efluentes gasosos das instalações de combustão:

- Lavagem de gases (*wet scrubbing* – WS) é o mais utilizado nos países europeus, representado cerca de 90% do equipamento total de dessulfuração instalado nas centrais elétricas daqueles países (EMEP/CORINAIR, 1996). Neste processo os poluentes são removidos por reação com um líquido alcalino (suspensão de compostos de cálcio em água), formando gesso com subproduto que pode ser utilizado para diversos fins industriais. A eficiência de remoção de SO_2 é superior a 90%.
- Absorção por via seca (*spray dryer absorbtion* – SDA);
- Injeção de absorvente seco (*dry sorbent injection* – DSI);
- Processo de *Walther* (WP)

Esses processos são baseados na reação do SO_2 com um agente alcalino, adicionado sólido ou em suspensão/solução em água dos respetivos sais. Nas reações secundárias também são removidos SO_3 , fluoretos e cloretos. Os processos de dessulfuração podem ser regenerativos, ou não, consoante procedem à regeneração do absorvente, ou se não o aproveitam. Os processos regenerativos têm geralmente custos de investimento mais elevados do que os processos não regenerativos, têm menores requisitos e custos de deposição de resíduos, além de produzirem subprodutos úteis tais como enxofre, ácido sulfúrico e gesso.

No processo DESONOX o SO_2 é cataliticamente oxidado a SO_3 e reage com água para formar ácido sulfúrico. O processo de carvão ativado e o de *Wellman-Lord* (regenerativo) removem o SO_2 para produzir um gás rico em SO_2 , que pode ser posteriormente processado para obter enxofre ou ácido sulfúrico.

2.2 Refinarias de Sines e Matosinhos

2.2.1 Refinaria de Sines

A Refinaria de Sines (Ambiente, 2008) (Figura 8) com uma área de 320 hectares é uma das maiores de Europa, com uma capacidade de processamento de 10,9 milhões de toneladas por ano, ou seja, 220 mil barris por dia. Dispõe de instalações industriais tecnologicamente complexas, onde se fabricam produtos combustíveis e matérias-primas para outras indústrias.

Além da unidade de destilação e instalações auxiliares, dispõe de uma capacidade de armazenagem de 1,5 milhões de metros cúbicos de petróleo bruto e de 1,4 milhões de metros cúbicos de produtos

intermédios e finais (GALP, 2001). Fica localizada a cerca de 7 km do porto de Sines e beneficia da proximidade do terminal marítimo, com excelentes condições que permitem a atracagem de navios até 350.000 DWT (*Dead Weight Tonnage*). Deste modo, o petróleo bruto (*crude*) importado é transportado por navios tanque até ao terminal petrolífero de Sines, onde é descarregado e transportado por gasoduto até à refinaria (Galp Energia, 2013d).

A Refinaria compreende 34 unidades processuais e produz: GPL (Gás de Petróleo Liquefeito) Nafta, Gasolinas, *Jet Fuel*, Gasóleos, Fuelóleos, Betumes e Enxofre. As unidades processuais (Ambiente, 2008) estão dadas por fábricas, sendo:

1. **Fabricação I**, que engloba as unidades:

○ *Destilação Atmosférica e Fracionamento*

Destina-se a separar o crude nos seguintes produtos: gases, naftas, petróleo SR, gasóleo ligeiro SR, gasóleo pesado SR e resíduo atmosférico, os quais servirão de matéria-prima para as restantes unidades.

○ *Destilação sob Vácuo I*

O objetivo desta unidade é a obtenção de gasóleo de vácuo e de resíduo que é utilizado na produção de asfalto ou de fuelóleo de queima. Depois do gasóleo de vácuo ser submetido a uma dessulfuração irá servir de alimentação ao FCC.

○ *Merox's*

As unidades de Merox promovem a extração de mercaptanos (compostos de enxofre corrosivos e de mau cheiro) ou a sua conversão em dissulfuretos.

○ *Hydrobons*

Nestas unidades promove-se o tratamento dos hidrocarbonetos sulfurados, azotados e oxigenados, em presença de um catalisador e em atmosfera de hidrogénio, de modo a remover aqueles contaminantes.

○ *Platforming CCR*

Nesta unidade obtém-se uma gasolina de elevado índice de octano, componente por excelência dos *blendings* (misturas) de gasolina. Além disso, são obtidos: hidrogénio, propano e butano.

○ *Recuperação de Enxofre*

Todo o gás proveniente do tratamento de gases por amina é conduzido à recuperação de enxofre, onde se processa, na presença de um catalisador, a sua conversão em enxofre. Esta unidade tem a sua existência fundamentada em razões ambientais, evitando que anidrido sulfuroso resultante da queima direta dos gases seja lançado na atmosfera.

2. **Fabricação II**, cujas unidades processuais são:

○ *Destilação sob Vácuo II*

O resíduo atmosférico proveniente da destilação atmosférica serve de carga à unidade, a partir do qual se obtém o destilado, gasóleo a vácuo (VGO) e resíduo de vácuo (RV). O destilado depois de ser dessulfurado é enviado para a *pool* de gasóleos. O gasóleo de vácuo constitui a alimentação do FCC e o RV alimenta a unidade de *Visbreaker*.

○ *Visbreaker* (viscorredutor)

A redução da viscosidade do resíduo de vácuo que é obtido nas unidades de vácuo I e vácuo II, é o principal objetivo desta unidade. Esta redução resulta de um processo de craqueamento térmico, que

leva à transformação do resíduo de vácuo em outros produtos tais como: resíduo de *visbreaker*, gasóleo, nafta e *off-gas*. O resíduo de *visbreaker* é encaminhado para componentes de fuelóleo. O gasóleo depois de ser dessulfurado é enviado para a *pool* de gasóleos, a nafta alimenta o FCC e o *off-gas* é enviado para a unidade de concentração de gases (GC, concentração de gases) do FCC.

- *Fluid Catalytic Cracking (FCC)*

Além do gasóleo de vácuo proveniente das unidades de vácuo I e II, em menor percentagem, o resíduo atmosférico de determinada qualidade é também utilizado como carga desta unidade. Através de um processo de *cracking* catalítico essa carga é transformada em GPL, gasolina, *swing-cut* (componente de gasóleo), LCO (*light cycle oil*) e *slurry* (componente de fuelóleo). O GPL depois é separado em dois componentes, sendo o propileno utilizado na indústria petroquímica e o butileno como carga à unidade de alquilação. Sendo a gasolina o principal produto desta unidade, depois de dessulfurada na unidade de Hidrotratamento (HT) é enviada para a *pool* de gasolinas.

- *Alquilação*

Esta unidade tem como objetivo a produção de alquilado, que é utilizado como componente de gasolinas. Este componente é de muito boa qualidade, devido essencialmente ao elevado índice de octano, e ausência de olefinas e aromáticos.

- *Hidrotratamento (dessulfuração de gasolina)*

O objetivo desta unidade é dessulfurar a gasolina da unidade de FCC, atendendo à necessidade de reduzir o teor de enxofre nas gasolinas, a fim de reduzir emissões poluentes.

- *Dessulfuração de Gasóleo*

Trata-se de um processo de hidrodessulfuração do gasóleo (reação catalítica, realizada a alta pressão parcial de hidrogénio, na presença de um catalisador apropriado), que reduz drasticamente o seu teor de enxofre. Em consequência da severidade da operação, formam-se alguns gases leves por craqueamento da carga, que são separados por *stripping* do gasóleo tratado, antes de este ser enviado para armazenagem.

3. Fabricação III:

Constituída essencialmente por três unidades principais:

- *Hydrocracker*

Unidade catalítica que tem como objetivo a conversão de um produto menos nobre, como o gasóleo de vácuo, proveniente das destilações de vácuo das Fábricas I e II, da refinaria de Matosinhos, e importações, em produtos mais valiosos e com muito boas características. Dessses produtos, destacam-se o gasóleo e o *jet*, embora também se produzam naftas e GPL. A unidade instalada é de 99% de conversão.

- *Steam Reformer*

A unidade foi desenhada para receber como carga gás natural, tendo como carga alternativa, nafta ligeira dessulfurada. A unidade consiste numa secção de geração de hidrogénio (incluindo o tratamento da carga), Sistema de Conversão a Alta Temperatura (*Shift HT*) e uma unidade *Pressure Swing Adsorption* (PSA), para purificar o hidrogénio a 99,5% vol. Este hidrogénio é consumido essencialmente pelo *Hydrocracker*.

- *Recuperação de Enxofre*

A Unidade foi desenhada para converter em enxofre elementar o H₂S e destruir o NH₃, constituintes das correntes de gás ácido provenientes das unidades de aminas e águas ácidas do *Hydrocracker* e das

restantes unidades de aminas da refinaria. A eficiência garantida é de 99.5% de recuperação de enxofre.

4. Fábrica de Utilidades

Sendo as principais utilidades produzidas: o vapor a diversas pressões, energia elétrica, água de refrigeração, ar comprimido (geral e instrumentos), fuelóleo tratado, água desgaseificada, água desmineralizada, tratamento de condensados, água bruta e água potável tratada.

5. Central de Co-geração

Tendo ela contribuído para um aumento na eficiência energética da produção de vapor e energia elétrica.

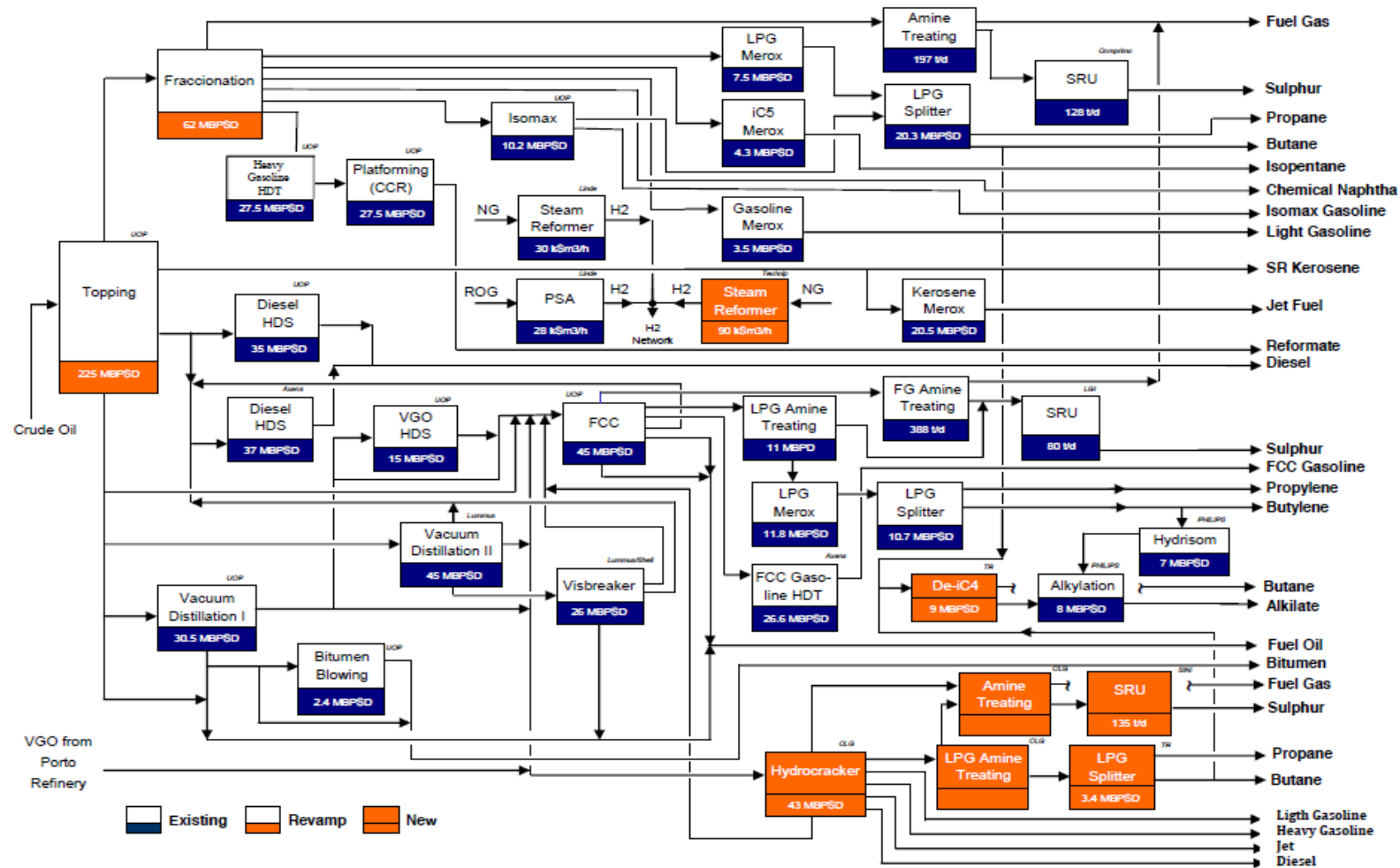


Figura 8 – Diagrama geral de processos da Refinaria de Sines (Galp Energia, 2013b)

O fornecimento contínuo de matérias-primas, produtos intermédios e o escoamento dos produtos acabados ou componentes, é fundamental para a continuidade das operações da Refinaria. Para assegurar o funcionamento normal e regular das unidades e o abastecimento do mercado, existem tanques de armazenagem para matérias-primas, produtos intermédios e produtos acabados. Estes tanques de armazenagem encontram-se agrupados em bacias, cuja capacidade de retenção é suficiente para armazenar o seu material de maior capacidade no caso de rutura do mesmo, podendo o produto resultante desse derrame ser drenado para o sistema de esgotos de águas oleosas.

Os tanques de petróleo bruto (*crude*) e de produtos leves (gasolinas acabadas e componentes) têm teto flutuante, a fim de minimizar a emissão de vapores de hidrocarbonetos para a atmosfera. Pela mesma razão e por razões de estabilidade, os tanques de teto fixo de nafta possuem uma atmosfera de azoto. O propano e o butano são armazenados em esferas, sob pressão e em tanques de gases refrigerados (-40 °C / -50 °C para o propano e -5 °C para o butano).

As cargas e descargas são efetuadas através de navios tanque, vagões cisterna, carros tanque, granel e oleoduto para a Repsol (petroquímica) e CLC (Companhia Logística de Combustível, SA). As cargas e descargas de navios, são efetuadas no terminal petrolífero do Porto de Sines.

A Refinaria de Sines é uma refinaria complexa, utilizando como matéria-prima o *crude* para obtenção dos seus derivados, tendo como consequência para o ambiente, a emissão de gases poluentes, produção de resíduos sólidos e efluentes líquidos. O maior ou menor impacto sobre a qualidade do ar depende da composição química dos gases poluentes emitidos e, dependendo muitas vezes das condições atmosféricas.

A concentração dos poluentes emitidos, designadamente dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de azoto (NO_x), monóxido de carbono (CO) e partículas totais em suspensão (PTS), também classificados como poluentes primários (emitidos diretamente para a atmosfera) é determinante para a qualidade do ar. Existem outros poluentes, como o ozono troposférico (O₃), que resultam de reações químicas dos poluentes primários, designando-se, por isso, de poluentes secundários. Assim, são definidos os limites legalmente admissíveis e recomendadas as melhores técnicas disponíveis, para que não sejam ultrapassadas as concentrações aceitáveis para a qualidade do ar.

O enxofre é um componente natural do *crude*, inevitavelmente, parte deste enxofre permanece nos produtos das refinarias, e outra parte é emitida para a atmosfera ou recuperada por diversos processos implementados nas refinarias de forma a tratar os gases produzidos.

A evolução a nível das emissões de SO₂ pode ser explicada pela evolução de teor de enxofre nos combustíveis líquidos utilizados na refinaria. É de notar que a Refinaria de Sines se encontra abrangida pelo limite de teor de enxofre de 3% nos combustíveis líquidos (Ministério do Ambiente, 2014), mas o combustível queimado tem níveis de enxofre claramente inferiores ao limite estipulado na licença. De forma a reduzir as emissões de SO₂, existem na refinaria de Sines duas unidades de recuperação de enxofre (unidades Claus). Assim separam-se na corrente gás, o do ácido sulfúrico (H₂S) dos gases combustíveis (metano e etano), na unidade de tratamento com aminas e esse gás sulfídrico, proveniente dos processos de dessulfuração dos combustíveis, é tratado nas unidades de Claus, o que permite fazer a recuperação de enxofre elementar.

A GALP implementa medidas tendentes a minimizar o impacto ambiental, quer a nível da atmosfera quer a nível dos ecossistemas terrestre e aquático, optando pelas combinações com menor impacto ambiental. Para o efeito, e visando o cumprimento do quadro normativo, tem desenvolvido um conjunto de ações com impacto no grau de emissão de gases.

2.2.2 Refinaria de Matosinhos

A refinaria de Matosinhos, localizada no Norte de Portugal, possui uma área aproximada de 400 hectares e tem uma capacidade de armazenamento de 1.780.000 m³, dos quais 649.000 m³ são para ramas de petróleo, 1.132.000 m³ são produtos intermédios e finais e 1.250 km de oleodutos. A refinaria está interligada ao terminal para petroleiros no porto de Leixões por vários oleodutos com cerca de dois quilómetros de extensão.

É uma refinaria de especialidades, com uma produção de grande variedade de derivados e produtos aromáticos, importantes matérias-primas para a indústria química e petroquímica e de plástico, têxteis adubos, borracha, tintas e solventes.

A refinaria está dividida em duas atividades económicas, a principal que engloba a fabricação de produtos petrolíferos e a secundária que abrange a fabricação de produtos químicos orgânicos de base. Em relação aos pontos de emissão, a refinaria caracteriza as suas fontes pontuais em termos de: potência térmica (MWt), combustível utilizado, fábrica onde a fonte se encontra, área de atividade/processo, regime de emissão e altura da chaminé.

Para minimizar as emissões de NO_x, a Central de Co-geração está equipada com queimadores de baixa emissão (*Dry Low NO_x*). Duas caldeiras continuam apenas como equipamentos de *backup*. As novas fornalhas dispõem dos mecanismos para minimização/controlo de emissões para a atmosfera:

- Queimadores de baixo teor de NO_x;
- Utilização de *fuel* gás e gás natural tratado, praticamente isentos de enxofre.

A instalação possui unidades de tratamento de gases com aminas, para além das unidades de recuperação de enxofre, por conversão catalítica do gás sulfídrico contido nos respetivos efluentes gasosos.

Para o tratamento de águas residuais, existe uma Estação de Tratamento de Água Residuais Industriais (ETARI), com uma capacidade instalada de 450 m³/h, destinada ao tratamento dos diversos efluentes da instalação, e que compreende o tratamento físico, físico-químico e biológico dos efluentes e por fim tratamento de lamas.

As águas pluviais não contaminadas são recolhidas através de uma rede separada, estando implementado um sistema de controlo da qualidade das águas pluviais não contaminadas, através de análises periódicas aos parâmetros óleos, gordura e hidrocarbonetos, que confirmam os resultados em contínuo, obtidos a partir do analisador de hidrocarbonetos instalado no emissário pluvial.

No que diz respeito aos pontos de emissão das águas, as águas residuais, após o tratamento na ETARI, e as águas pluviais, são encaminhadas para único ponto de descarga e são descarregadas pelo emissário localizado no Oceano Atlântico.

A refinaria é integrada por 5 (cinco) fábricas, nomeadamente:

- Fabrica de combustíveis – com uma capacidade de tratamento de petróleo bruto de 3,2 milhões de toneladas por ano. A fábrica é constituída por 14 unidades processuais que a partir do petróleo bruto, obtém toda a gama de produtos combustíveis, incluindo grande parte da matéria-prima que alimenta a fábrica de aromáticos e solventes, nomeadamente:
 - Destilação atmosférica;
 - Adoçamento de petróleo/*Bender*;
 - Dessulfuração de gasolina pesada;

- Tratamento de GPL e da gasolina leve;
 - Tratamento e Recuperação de gases;
 - Dessulfuração de gasóleo I e II;
 - Recuperação de enxofre.
- Fábrica de óleos base – com uma capacidade de tratamento de petróleo bruto de 1,18 milhões de toneladas por ano, com 7 unidades processuais principais:
 - Destilação;
 - Desafaltação pelo propano;
 - Extração de aromáticos pelo furfural;
 - Desparafinação por MEK;
 - Tratamento de óleos pelo hidrogénio;
 - Hidrogenação de parafinas;
 - Produção de betumes.
 - Fábrica de aromáticos e solventes – tem atualmente uma produção anual de 440.000 toneladas. A fábrica de aromáticos está situada, na fileira de produção, a jusante da fábrica de combustíveis, sendo desta última que recebe a respetiva carga, para depois complementar o processo de refinação, produzindo matéria-prima para a indústria petroquímica e solventes de uso geral. A fábrica é constituída por:
 - Pré destilação (U0100);
 - Arosolvan (U0200);
 - Parex (U0300);
 - Isomar (U0400);
 - Solventes (U0500).
 - Fábrica de lubrificantes – as capacidades nominais de produção são de 80.000 toneladas por ano e 2.000 toneladas por ano de óleos e massas lubrificantes, respetivamente. Para os óleos lubrificantes existem três linhas de produção autónomas, sendo duas automáticas e a terceira manual por partidas e para as massas existe uma linha por partidas.
 - Fábrica de utilidades – é indispensável para o funcionamento das unidades processuais, constitui um serviço de produção e distribuição de utilidades e energia. É constituída por:
 - Captação de água (ETA);
 - Central Termoelétrica;
 - Tratamento de água para as caldeiras;

- Sistemas de arrefecimento de água;
- Produção de ar comprimido e distribuição de combustíveis para queima na refinaria.

3. METODOLOGIA

Em primeiro lugar, realizou-se uma análise cuidada e detalhada das normas europeias e a legislação nacional. Estas foram utilizadas como ferramentas base para a análise do nível de emissões, concentração de poluentes e as melhores técnicas aplicáveis às Refinarias. O trabalho baseou-se nos regulamentos da União Europeia e nacionais e, em particular, nas Licenças Ambientais concedidas ao abrigo dos referidos regulamentos.

Posteriormente construíram-se cenários alternativos, com vista à identificação da melhor mistura de combustível que reduz a emissão de Dióxido de Enxofre para a atmosfera. A integração dos diferentes cenários possibilita uma avaliação aproximada da mistura de combustível líquido e gasoso ambientalmente aceitável.

Considerando o objetivo do presente trabalho, recorreu-se à construção de cinco cenários, visando a identificação da combinação mais eficiente em termos de grau de concentração de poluentes em razão da utilização de combustíveis líquidos e gasosos:

Cenário 0: Utilização de 100% de gás natural na combustão

Cenário 1: Utilização de 90% de gás natural e 10% de RPC

Cenário 2: Utilização de 80% de gás natural e 20% de RPC

Cenário 3: Utilização de 70% de gás natural e 30% de RPC

Cenário 4: Utilização de 60% de gás natural e 40% de RPC

Na composição dos cenários, as opções em termos de teor de enxofre do Resíduo Processual Combustível (RPC) adotado no estudo foram estruturalmente diferentes. Ou seja, para além da opção com teor de 1,4% utilizado na Refinaria de Sines utilizaram-se na construção dos cenários as opções de 1% e 2%.

3.1 Desvalorização do preço do petróleo

O valor do barril de petróleo vem caindo drasticamente entre 2013 e 2014 (BP, 2015). As leis de oferta e procura explicam de forma superficial o atual cenário, mas não são suficientes para entendê-lo mais profundamente. Sendo que, a principal razão apontada para esta queda dos preços são os aumentos das produções de gás de xisto nos Estados Unidos da América e um menor procura na Europa e na Ásia (MACHADO, 2015). Na Figura 9 está representada essa descida dos preços do petróleo, nos últimos anos.

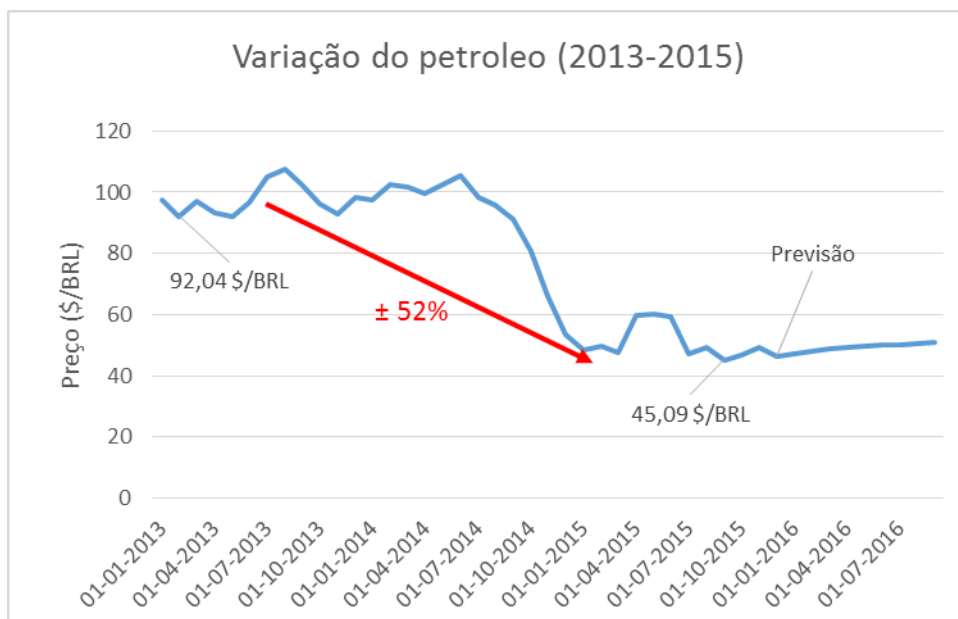


Figura 9 - Variação do barril de petróleo entre 2013 e 2015 (Solutions, 2015)

Como se verifica na Figura 9, houve uma queda abrupta no preço de um barril de petróleo entre os anos de 2013 e 2015. Analisando o pior mês do ano, onde o preço de um barril foi o mais baixa, pode-se dizer que entre esses piores meses de 2013 e de 2015 houve uma descida de cerca de 52% nos preços do petróleo, mantendo-sea previsão de preços para os próximos tempos próximo dos 50USD/barril.

O petróleo é uma *commodity*, e a sua valorização ou desvalorização é sensível aos mais diversos motivos, que nem sempre estão interligados. O preço do petróleo varia muito ao longo do tempo, dependendo das circunstâncias e dos fatores que a oferta e a procura condicionam, além de fatores políticos. A Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), a, também é responsável por essa queda de preços ou, pelo menos, pela sua não-estabilização. A instabilidade política em países de grande produção de petróleo, como a Rússia, Ucrânia, Iraque e Síria (BP, 2015) também tem a sua quota-parte

Estas variações de preço foram tidas em conta na análise apresentada nesta dissertação, assim como o peso que têm nos resultados alcançados.

4. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO

4.1 A Diretiva Europeia 2010/75/EU e a Legislação Nacional

A União Europeia (UE) tem vindo a desenvolver estratégias de controlo de poluição, definindo normas cujo objetivo é alcançar determinadas metas de emissões para a atmosfera, de utilização de Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) e de avaliação permanente das emissões e da sua relação custo-benefício nos diferentes Estados-Membros.

Com efeito, convencionou-se através de normas as obrigações de cada Estado Membro para com a UE e, consequentemente, as atividades industriais com maior potencial de poluição. O objetivo é evitar, ou minimizar, as emissões poluentes para a atmosfera, água e solo, assim como os resíduos provenientes de instalações industriais e agrícolas, com a finalidade de alcançar um elevado nível de proteção do meio ambiente e da saúde.

Das várias Diretivas europeias, interessa para o nosso trabalho sobretudo a Diretiva 2010/75/EU (Parlamento Europeu e do Conselho, 2010), que norteia os regimes aplicados no quadro das emissões, nos países da UE, conferida através da DECISÃO DE EXECUÇÃO DA COMISSÃO (Comissão Europeia, 2014) (2014/738/EU), que adota as conclusões sobre as Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) e os Valores Limites de Emissão (VLE) para a refinação de petróleo e de gás, espelhadas na rubrica 1.2 do Anexo I da Diretiva 2010/75/EU.

A Diretiva 2010/75/EU do Parlamento Europeu e do Conselho relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição), de 24 de Novembro de 2010, agrega num único documento os conteúdos da Diretiva 2008/1/CE (Diretiva IPPC) e mais seis diretivas sobre emissões industriais.

As normas constantes da Diretiva acima referida são aplicáveis às atividades industriais com maior potencial de poluição, nomeadamente:

- Industrias Energéticas
- Produção e transformação de metais
- Industria Mineira
- Industria Química
- Gestão de Resíduos,
- Criação de animais, etc.

A Diretiva estabelece um quadro geral, para o controlo das principais atividades industriais, e prioriza de certa forma intervenções a montante, de forma que haja uma gestão cuidadosa e integrada dos recursos naturais, tendo sempre presente a situação económica e as especificidades do local em que a atividade industrial é desenvolvida. A presente Diretiva faz uma abordagem integrada, desde a prevenção ao controlo das emissões para a atmosfera, a água e os solos, passando por gestão dos resíduos, a eficiência energética e a própria prevenção dos acidentes.

A Diretiva é explícita em termos de início de atividade por parte de qualquer instalação industrial. Estabelece a obrigatoriedade do recurso ao registo ou licenciamento prévio ao estabelecimento de instalações e atividades que utilizam solventes orgânicos.

As licenças devem contemplar todas as medidas necessárias para alcançar um grau elevado de proteção do ambiente no seu todo, e para assegurar que a instalação funcione de acordo com os princípios gerais que regem as obrigações básicas do operador. A licença deverá igualmente incluir os valores-limite de emissão de substâncias poluentes, ou parâmetros ou medidas técnicas equivalentes, requisitos adequados à proteção dos solos e das águas subterrâneas e requisitos de controlo aplicáveis. As condições de licenciamento deverão ser definidas com base nas melhores técnicas disponíveis (MTD), ou seja, em técnicas mais eficazes para alcançar uma elevada proteção do ambiente.

Para uma melhor compreensão da Diretiva ela é integrada por anexos que especificam claramente as componentes que dela fazem parte, a saber:

- Anexo I – Especifica as atividades abrangidas,
- Anexo II – Identifica as substâncias poluentes
- Anexo III – Define os critérios para a determinação das MTD
- Anexo IV – Clarifica a natureza das intervenções do público na tomada das decisões relativas a concessão das licenças ambientais
- Anexo V – Identifica as disposições técnicas relacionadas com as instalações de combustão
- Anexo VI - Identifica as disposições técnicas relativas às instalações e atividades que usam solventes orgânicos
- Anexo VIII - Identifica as disposições técnicas para as instalações que produzem dióxido titânico

As conclusões das Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) para a refinação encontram-se espelhadas na rubrica 1.2 do Anexo I da Diretiva 2010/75/EU e foram aprovadas através da Decisão de Execução da Comissão Europeia. Trata-se dum documento fundamental, e de referência MTD, que apresenta as informações necessárias, visando uma melhor aplicabilidade, e estabelece os valores de emissões associados às melhores técnicas, as medidas de monitorização e os níveis de consumos associados e referidos no Anexo II da Diretiva.

Ainda na sequência da adoção da Diretiva 2010/75/EU, foi necessário alterar as disposições da Diretiva 1999/32/CE relativas ao teor máximo de enxofre do fuelóleo pesado e, por consequência, foram definidos novos valores limites de emissão para determinados combustíveis líquidos, através Diretiva 2012/33/EU.

A implementação das diretivas nos Estados Membros é, por sua vez, feita através da transposição para as legislações nacionais. O Governo de Portugal aprovou o quadro jurídico, em resposta aos vários regulamentos dispersos no campo da política ambiental, e na sequência da transposição para o direito nacional da Diretiva n.º 2010/75/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa às emissões industriais.

O Decreto-lei 127/2013 reúne num único documento cinco regimes jurídicos, respeitantes a Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (PCIP), dispersos até à aprovação da atual Diretiva Europeia. Veio harmonizar, e articular de uma forma sistémica, os vários regimes antes dispersos, bem como padronizar as condições técnicas de licenciamento e de intervenção das entidades interventoras no processo industrial. O Decreto-lei congrega as normas aplicáveis às atividades de fabricação de produtos petrolíferos refinados, classificada com a CAERev.3 n.º 19201 (Fabricação de produtos petrolíferos refinados), e as atividades secundárias de fabricação de outros produtos

químicos orgânicos de base, classificada com a CAERev.3 n.º 20144 (Fabricação de outros produtos químicos orgânicos de base) e a Produção de eletricidade de origem térmica, classificada com a CAERev.3 n.º 35112 (Produção de eletricidade de origem térmica) e CAERev.3 n.º35301 (Produção e distribuição de vapor).

Este novo quadro Jurídico sobre as Emissões Industriais faz uma abordagem integrada do controlo das emissões para o ar, para a água e para os solos, e abrange:

- Prevenção e controlo integrado da poluição proveniente de certas atividades, Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de Agosto;
- Limitação das emissões certos poluentes provenientes das grandes instalações de combustão – Decreto-Lei n.º 178/2003, de 5 de Agosto;
- Incineração e co-incineração de resíduos, Decreto-Lei n.º 85/2005, de 28 de Abril;
- Limitação da emissão de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades e instalações, Decreto-Lei n.º 242/2001, de 31 de Agosto;
- Estabelecimento das condições de licenciamento para a descarga, armazenagem, deposição ou injeção no solo de águas residuais ou de resíduos da indústria de dióxido de titânio, Portaria n.º 1147/94, de 28 de Dezembro.

O Regime de Emissões Industriais (REI) tem a faculdade de congregar as normas aplicáveis ao ambiente como um todo e de articular com os regimes aplicáveis a:

- I. Emissão de gases com efeito de estufa;
- II. Gestão de resíduos;
- III. Utilização de recursos hídricos;
- IV. Gestão de efluentes pecuários;
- V. Avaliação de impacte ambiental (AIA) ou regime de prevenção de acidentes graves que envolvam substâncias perigosas (RPAG).

O REI estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e controlo integrado da poluição, visando um nível elevado de proteção do ambiente como um todo. A implementação das MTD, prevê ainda a aplicação de técnicas identificadas no documento de referência PCIP para aplicação sectorial BREF REF, e nos seguintes documentos:

- *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry* – BREF LVOC, Comissão Europeia (JO C 40, de 19 de Fevereiro de 2003);
- *Reference Document on the General Principles of Monitoring*, Comissão Europeia (JOC 170, de 19 de Julho de 2003);
- *Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage* – BREF ESB, Comissão Europeia (JOC 253, de 19 de Outubro de 2006);

- *Reference Document on the Best Available Techniques in Common Waste Water and waste gas treatment /Management Systems in Chemical Sector*, Comissão Europeia (publicado no JO C 40, de 19 de Fevereiro de 2003);
- *Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems* – BREF CV, Comissão Europeia (publicado no JO C 12, de 16 de Janeiro de 2002);
- *Document on the Best Available Techniques in Energy Efficiency, BREF ENE*, Comissão Europeia (publicado no JO C 41, de 19 de Fevereiro de 2009).
- *Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems*, Comissão Europeia (publicado no JO C 12, de 16 de Janeiro de 2002).

O documento de referência das melhores técnicas disponíveis para refinação de petróleo e gás (REF BREF) foi substituído pela nova REF BREF, publicada em Julho de 2014.

4.2 Disposições Aplicáveis à Licença Ambiental

4.2.1 Refinaria de Sines

A gestão pelas emissões de poluentes está relacionada com o facto da concentração dos poluentes aplicáveis a cada indústria não poder ultrapassar os limites obrigatórios, independentemente dos valores de qualidade do ar, serem ou não atingidos. Esta estratégia baseia-se, essencialmente, na aplicação das melhores técnicas disponíveis e no conceito da Produção Mais Limpa.

A instalação de determinadas indústrias é precedida de autorizações governamentais. A Refinaria de Sines não foge a regra. Neste âmbito a Refinaria funciona ao abrigo de uma autorização prévia, denominada de Licença Ambiental (LA).

A primeira Licença Ambiental (LA) N°48/2007 foi emitida ao abrigo do Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de Agosto, relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (Diploma PCIP), para a atividade de fabricação de produtos petrolíferos refinados (CAE 23200), para a atividade de produção de eletricidade (CAE 40110) e distribuição de vapor e de água quente (CAE 40301). Em 2008, a licença n°48/2007 foi substituída pela Licença Ambiental de Sines n°210/2008 ao abrigo do Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de Agosto (Diploma PCIP).

As condições de licenciamento, espelhadas na licença, são estabelecidas ao abrigo das MTD mais relevantes, dos Valores Limites de Emissão (VLE) para as substâncias poluentes, suscetíveis de serem emitidas pela instalação, passando designadamente pela monitorização periódica e sistémica dos riscos ambientais.

O acompanhamento da Licença Ambiental (LA) é feito através da elaboração de relatórios periódicos, apresentados pelo operador à entidade competente (Agência Portuguesa do Ambiente), nomeadamente o Plano de Desempenho Ambiental (PDA) e o Relatório Ambiental Anual (RAA).

A Licença Ambiental é válida por um período de 5 anos, exceto se ocorrer, durante o seu prazo de vigência, algum dos itens previstos no n.º 3 do Artigo 20º do Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de Agosto (novo Diploma PCIP) que motivem a sua renovação.

De acordo com o projeto apresentado, o operador prevê a utilização de medidas e boas práticas, destinadas a racionalizar os consumos de água e de outras matérias-primas e a minimizar a emissões (Anexo I.2 da LA). Estas medidas vão ao encontro do previsto por algumas das técnicas identificadas como Melhores Técnicas Disponíveis (MTD), nos documentos de referência (BREF) no âmbito PCIP aplicáveis à atividade da instalação.

Em relação às emissões para a atmosfera, as três novas fornalhas, associadas à unidade de Hydrocraker e a fornalha associada à nova unidade de produção de hidrogénio, dispõem de equipamentos e/ou mecanismos que permitem a minimização/controlo das emissões de NO_x .

Na Central de Co-geração, as duas turbinas a gás natural estão equipadas com queimadores do tipo *Dry Low NO_x* , que permitem a redução da temperatura de chama, de forma a minimizar a formação de óxidos de azoto (NO_x).

Com a implementação desta nova Diretiva, e uma vez instaladas as novas fornalhas, como já referido, foi possível dispor dos seguintes equipamentos e/ou mecanismos que permitem a minimização/controlo das emissões de NO_x , CO, SO_2 e partículas para a atmosfera:

- 1) Queimadores de baixo teor de NO_x
- 2) Sistema de pré aquecimento de ar, assegurando uma eficiência de 90,5%, onde os gases quentes de combustão trocam calor com o ar de combustão
- 3) Utilização de combustíveis gasosos
- 4) Otimização das condições de combustão
- 5) Maximização da integração energética e recuperação do calor
- 6) Gases ácidos produzidos são enviados para as unidades de tratamento de gás ácido e a água acida enviada para “*stripper*” de águas ácidas.

Em relação às águas residuais industriais, pluviais potencialmente contaminadas e residuais domésticas, após pré-tratamento na instalação são conduzidas para a ETAR da ADSA (tratamento dos efluentes de todas as indústrias da Zona Industrial de Sines).

A frequência, o âmbito e o método de monitorização dos Valores Limites de Emissão (VLE), são realizadas a partir de amostragens, medições e análises, para os parâmetros especificados no Anexo II da LA (Licença Ambiental nº 210/2008), e são estabelecidos para as condições normais de funcionamento da instalação durante a fase de operação. Em situação de emergência, o plano de monitorização será alterado de acordo com a Gestão de Situações de Emergência.

Todavia, cabe ao operador assegurar o acesso permanente e em segurança os pontos de amostragem e de monitorização, e deve ser operado de modo a que a monitorização reflita com precisão as emissões e as descargas, respeitando os respetivos programas de calibração e de manutenção.

O controlo da emissão de poluentes para a atmosfera nas fontes pontuais deverá ser de acordo com os especificados na Diretiva e especificamente na LA:

Tabela 1 - Monitorização e Valores Limite das Emissões para a Atmosfera das Fontes FF1 (Chaminé principal) (Ambiente, 2008)

Parâmetro	VLE ⁽¹⁾ em mg/Nm ³	Período de amostragem	Frequência de monitorização
Partículas	150	Diário	Contínuo
Dióxido de enxofre (SO₂)	3000		
Óxidos de Azoto (NO_x), expresso em NO₂	400		
Parâmetro	VLE ⁽²⁾ em mg/Nm ³	Período de amostragem	Frequência de monitorização
Monóxido de Carbono (CO)	1000	-----	Duas vezes em cada ano civil, com um intervalo mínimo de dois meses entre medições
Compostos orgânicos, expressos em carbono total (COT)	50		
Metais pesados totais	8		
Sulfureto de hidrogénio (H₂S)	50		
Cádmio (Cd) total + Mercúrio (Hg) total	0,2		
Arsénio (As) total + Níquel (Ni) total	1		
Chumbo (Pb) total + Crómio (Cr) total + Cobre (Cu) total	5		
Fluoreto de hidrogénio (HF)	50		
Cloreto de hidrogénio (HCl)	250		
Benzeno	5 (se caudal ≥ 0,025 kg/h)		

Os valores limites de emissão (1) e (2) referem-se a temperatura 273 K, pressão de 101,3 kPa e um teor de 3% e 5% de O₂ e gás seco nos efluentes gasosos, respetivamente.

Cada RAA deverá incluir relatórios síntese contendo:

- O consumo mensal total de água proveniente da rede pública (m³/mês) e leituras do respetivo contador;
- O consumo mensal total da água proveniente das captações (m³/mês) e leituras do respetivo contador;
- Informação quanto ao período de funcionamento anual das captações;
- O consumo específico mensal de água utilizada no processo industrial por produto acabado;
- Consumo mensal de energia (em Tep), incluindo consumos específicos mensais de energia consumida (energia consumida por tonelada de crude processado).

- Consumos de matérias-primas/subsidiárias, volumes de produção efetivados e nº de horas de funcionamento.

De acordo com o previsto no art.23 do DL 78/2004, a comunicação dos resultados da monitorização em contínuo (à exceção FF12, Unidade de Recuperação do COV) deverá ser efetuada à APA com periodicidade trimestral, até 30 dias após o término do trimestre em questão, e de acordo com estipulado no Anexo II, da LA. No caso das fontes associadas às GIC's (Grandes Instalações de Combustão), e para os poluentes Partículas, SO₂ e NO_x, para além da comunicação referida anteriormente, deverá ser efetuado o reporte dos elementos por forma a dar cumprimento ao previsto no Plano Nacional de Reduções de Emissões (PNRE).

As instalações da refinaria operam conforme as boas práticas e medidas de minimização das emissões durante as fases de arranque e de paragem, bem como no que refere às emissões difusas e/ou fugitivas, durante o funcionamento normal da instalação. Qualquer alteração do regime de funcionamento normal da instalação deverá ser comunicada à APA (Agência Portuguesa do Ambiente) (Ambiente, 2008).

Em relação aos pontos de emissão, a refinaria caracteriza as suas fontes pontuais da instalação em termo de:

- Potência térmica (MWt);
- Combustível utilizado;
- Fábrica onde a fonte se encontra;
- Área de atividade;
- Regime de emissão;
- Altura da chaminé.

4.3 Níveis de Emissão Associados às Melhores Técnicas Disponíveis

Nos termos da Diretiva 2010/75/UE, publicou-se a Decisão 2014/738/UE, que agrega as conclusões sobre as MTD para a refinação de petróleo e gás e estabelece os VLE que asseguram as condições normais da poluição para a atmosfera. As técnicas enumeradas não são vinculativas nem exaustivas, podendo utilizar-se outras técnicas, desde que garantam pelo menos um nível equivalente de proteção do ambiente.

Os valores de emissão associados às MTD, para as emissões atmosféricas, referem-se a concentrações expressas em massa de substância emitida por volume de fumos (gás seco, temperatura de 273,15K, pressão de 101,3 kPa). As condições de referência para o oxigénio, estabelecidas no REF BREF, (Decisão da Comissão 2014/738/EU) são as seguintes:

Tabela 2 - Condições de referência para os VEA-MTD (Comissão Europeia, 2014)

Atividades	Unidade	Condições de referência para O ₂ (%vol)
Unidades de combustão que utilizam combustíveis líquidos ou gasosos, com exceção das turbinas e motores a gás	mg/Nm ³	3%
Turbinas (incluindo as turbinas a gás de ciclo combinado, TGCC) e motores a gás	mg/Nm ³	15%
Processos de craqueamento catalítico (regeneradores)	mg/Nm ³	3%
Unidades de recuperação de enxofre	mg/Nm ³	3%

A correção da concentração de emissões para o teor de oxigénio é feita através da seguinte fórmula:

$$E_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \times E_M \quad (1)$$

E_R (mg/Nm³) - concentração das emissões corrigida para o nível de oxigénio de referência O_R .

E_M (mg/Nm³) - concentração das emissões para o nível de oxigénio de medida O_M

O_R (%) - nível de oxigénio de referência

O_M (%) - nível de oxigénio de medida

As conclusões das MTD específicas para cada processo abrangem, nomeadamente:

- Sistema de gestão ambiental;
- Eficiência energética;
- Armazenagem e manuseamento de materiais sólidos;
- Monitorização das emissões para a atmosfera e principais parâmetros processuais.

Para assegurar a aplicabilidade das normas conferidas em termos ambientais, cada Estado Membro estabelece um sistema de inspeção ambiental das instalações industriais que inclui a verificação de toda a gama de efeitos ambientais relevantes das instalações em causa.

O plano de inspeção ambiental da Refinaria de Sines é integrado por um conjunto de elementos, destacando os seguintes:

1. Uma avaliação das questões ambientais mais relevantes;
2. O espaço abrangido pela refinaria;
3. O registo das instalações abrangidas pelo plano;
4. Procedimento para realização de inspeções ambientais periódicas.

Para monitorizar as emissões para a atmosfera, são adotadas as técnicas de monitorização com a frequência mínima indicada na tabela abaixo (Tabela 3), em conformidade com a Decisão da Comissão 2014/738/EU, em articulação com as normas nacionais, que garantam a obtenção de dados de qualidade científica equivalente.

Tabela 3 - Monitorização de emissões para a atmosfera e principais parâmetros processuais (Comissão Europeia, 2014)

Descrição	Unidade	Frequência Mínima	Técnicas de Monitorização
Emissões de SO_x, NO_x, e partículas	Craqueamento catalítico	Continua	Medição direta
	Unidade de combustão ≥ 100 MW e unidade de calcinação	Continua	Medição direta
	Unidade de combustão de 50 a 100MW	Continua	Medição direta ou monitorização indireta
	Unidade de combustão <50 MW	Uma vez por ano, bem como após alterações significativas de combustíveis.	Medição direta ou monitorização indireta
	Unidades de recuperação de enxofre (SRU)	Continua apenas para SO ₂	Medição direta ou monitorização indireta
Emissões de CO	Craqueamento catalítico e unidades de combustão ≥ 100 MW	Continua	Medição direta

As emissões são calculadas de acordo com a composição do combustível e o modo como se processa a sua queima. Quando o enxofre e o carbono de um combustível são queimados, formam-se os óxidos correspondentes. Quando a combustão é razoavelmente completa, praticamente todo o carbono do combustível (98/99% para os combustíveis fósseis) é convertido em dióxido de carbono. Do mesmo modo, quase todo o enxofre do combustível é convertido em SO_x, embora algum fique retido sob a forma de enxofre elementar nas cinzas de fundo ou nas cinzas volantes.

As emissões de óxidos de enxofre para a atmosfera dependem ainda da presença de equipamento de controlo de poluição. Neste caso, o fator de emissão deve ainda ser afetado da eficácia do equipamento instalado.

No caso das instalações de combustão, os valores limites de emissão (VLE) foram atualizadas pela Decisão da Comissão 2014/738/EU. Abaixo está apresentado essa atualização de valores para queima de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, relativamente a cada processo nas instalações, com exceção das turbinas a gás e dos motores a gás (Tabela 4, 5, 6 e 7).

Tabela 4 – Valores limite de emissão (mg/Nm³) de SO₂, combustíveis Sólidos ou Líquidos

	Diretiva 2010/75/EU	Decisão 2014/738/UE
Potencia térmica nominal total (MW)	VLE (média mensal) mg/Nm ³	VLE (média mensal) mg/Nm ³
<300	850	35 – 600
>300	400	

Tabela 5 – Valores limite de emissão (mg/Nm³) de SO₂, combustíveis Gasosos

	Diretiva 2010/75/EU	Decisão 2014/738/UE
	VLE (média mensal) mg/Nm ³	VLE (média mensal) mg/Nm ³
Em geral	35	5 – 35
Gás liquefeito	5	-
Gás de baixo calorífico provenientes de coqueria	400	-
Gás de baixo poder calorífico proveniente de altos-fornos	200	-

Tabela 6 – Valores limite de emissão (mg/Nm³) de NO_x, combustíveis Sólidos ou Líquidos

	Diretiva 2010/75/EU	Decisão 2014/738/UE
Potencia térmica nominal total (MW)	VLE (média mensal) mg/Nm ³	VLE (média mensal) mg/Nm ³
50 - 100	450	30 – 300
100 - 300	200	-
>300	150	-

O valor limite de emissão de NO_x é de 450 mg/Nm³ para combustão de resíduos de destilação e conversão da refinação de petróleo bruto para consumo próprio, no caso das instalações de combustão com uma potencia térmica nominal total não superior a 500 MW, às quais tenha sido concedida um licença antes de 27 de Novembro de 2002 ou cujos operadores tenham apresentado um pedido de licença completo antes dessa data, desde que a instalação tenha entrado em funcionamento até 27 de Novembro de 2003.

Tabela 7 – Valores limite de emissão (mg/Nm³) de partículas, combustíveis Sólidos ou Líquidos

	Diretiva 2010/75/EU	Decisão 2014/738/UE
Potencia térmica nominal total (MW)	VLE (média mensal) mg/Nm ³	VLE (média mensal) mg/Nm ³
50 – 100	30	5 – 50
100 – 300	25	
>300	20	-

5. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CUMPRIMENTO DOS NORMATIVOS

5.1 Métodos de Cálculo

Para a avaliação da concentração do poluente em questão, é necessário efetuar um conjunto de cálculos. Esses cálculos passam pela obtenção do consumo dos combustíveis, o volume de fumos emitidos por esses combustíveis e o caudal dos poluentes emitidos na queima.

Depois da obtenção da concentração do poluente, passa-se à determinação dos custos envolvidos para execução do processo em questão. Esse cálculo depende de dois fatores: o custo total do combustível consumido e o custo das licenças de emissão de CO₂.

A metodologia utilizada para o cálculo das concentrações de poluentes foi a seguinte:

- I. Consumo de cada combustível considerando o *duty* das fornalhas;
- II. Volume de fumos resultante de cada combustível;
- III. Caudal de dióxido de carbono resultante de cada combustível;
- IV. Caudal de dióxido de enxofre resultante da queima de RPC;
- V. Concentração final de SO₂ nos efluentes para a atmosfera.

E para o cálculo dos custos:

- I. Custo total dos combustíveis consumidos;
- II. Custo das Licenças de Emissão de CO₂;
- III. Custo total envolvido.

Para as quantidades de cada combustível, foram utilizadas as seguintes equações:

- I. O consumo de combustível por hora nas fornalhas.

$$\text{Consumo}(kg / h) = \frac{\text{Duty}(kcal / h) \times \text{Quantidade_combustivel}(\%)}{\text{PCI}(kcal / kg)} \quad (2)$$

II. Caudal do combustível.

$$Volume_consumo(m^3/h) = \frac{Consumo(kg/h)}{massa_especifica(kg/m^3)} \quad (3)$$

Para determinação do consumo e respetivo caudal volumétrico de cada combustível queimado, deve-se primeiramente ter em atenção a potência térmica da fornalha onde o combustível vai ser queimado, ou seja, a quantidade de calor absorvido por hora. O poder calorífico inferior do combustível utilizado influencia também este cálculo. O caudal volumétrico obtém-se através da relação do consumo já calculado e a massa específica do combustível.

Com a determinação do consumo de cada combustível, um dos pontos principais para a análise da concentração está cumprida.

III. O caudal de fumos que sai das fornalhas.

$$Volume_de_fumo(Nm^3/h) = Consumo(kg/h) \times Factor_de_fumo(Nm^3/kg) \quad (4)$$

Depois de calcular o consumo estimado em quilogramas de combustível por hora, o volume de fumos correspondente é o próximo passo. O fator de fumos expresso em “Nm³/kg” nas condições de referência de 3% de oxigénio é aproximadamente constante para cada tipo de combustível, sendo fundamental na determinação do volume de fumos emitido pela queima do combustível (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

IV. A partir do consumo, determinou-se a quantidade de CO₂, resultante de cada combustível.

$$Caudal_CO_2(kg/h) = Consumo(kg/h) \times Factor_de_emiss\tilde{a}o(kgCO_2/kg_{fuel}) \quad (5)$$

Em relação ao caudal de dióxido de carbono enviado para a atmosfera, os cálculos são semelhantes ao que foi constatado no ponto anterior, só que o fator envolvido neste cálculo, é o de emissão de CO₂, ou seja, a quantidade de CO₂ emitida por cada quilograma de combustível queimado (Intitute for Prospective Technological et al., 2013).

V. A quantidade de enxofre no RPC consumido.

$$Caudal_S(kg/h) = Consumo(kg/h) \times Teor_S(\%) \quad (6)$$

Para a determinação da concentração do dióxido de enxofre, a obtenção da quantidade de enxofre no combustível líquido é fundamental para essa análise, sendo teor de enxofre do combustível essencial neste cálculo.

Ao determinar a quantidade de enxofre do combustível, temos a base necessária para dar continuidade aos cálculos para a obtenção do caudal de dióxido de enxofre. O peso atómico do enxofre e o peso molecular do dióxido de enxofre também são necessários no cálculo do caudal do SO_2 .

VI. A quantidade de dióxido de enxofre.

$$Caudal_SO_2(kg/h) = \frac{Quantidade_S(kg/h) \times PM_SO_2(u)}{PA_S(u)} \quad (7)$$

VII. A concentração.

$$Concentração(mg/Nm^3) = \frac{Caudal_poluente(mg/h)}{Volume_total_fumo(Nm^3/h)} \quad (8)$$

E por fim, a determinação da concentração dos poluentes, passa por uma relação entre a quantidade do poluente resultante do combustível consumido e o volume total (RPC + GN) de fumos que foi emitido. A partir dessa relação consegue-se verificar se os cenários analisados cumprem os VLE pretendidos.

Após a verificação desses valores, o cálculo dos custos envolvidos nesse processo será o próximo ponto a ser considerado. A determinação desses custos irá demonstrar se o respetivo cenário é ou não, economicamente viável para a refinaria.

E para a determinação dos custos foram utilizadas as seguintes equações:

I. Gás Natural

$$GN(€/h) = Consumo(t/h) \times Cotação_GN(\$/t) \times Taxa_Câmbio(€/ \$) \quad (9)$$

II. Resíduo Processual Combustível

$$RPC(€/h) = Consumo(t/h) \times Cotação_RPC(\$/t) \times Taxa_Câmbio(€/ \$) \quad (10)$$

Para determinação do custo dos combustíveis tem-se em conta, como referido anteriormente, o consumo de cada combustível (em toneladas por hora) e a respectiva cotação, no mercado no ano em questão.

III. Dióxido de Carbono

$$CO_2(\text{€} / h) = \sum Quantidade_CO_2(t / h) \times Cotação_CO_2(\text{€} / t) \quad (11)$$

O custo total do cenário, além de englobar os custos relativos aos consumos envolvidos no processo, inclui o custo das licenças de emissão de dióxido de carbono, determinado através do somatório da quantidade de CO₂ (em toneladas por hora) emitida multiplicado pela cotação do CO₂.

5.2 Elementos Essenciais

Na Tabela 8, apresenta-se uma comparação entre os valores de emissão estabelecidos na nova REF BREF, para cada unidade de produção da refinaria, discriminando cada um dos poluentes, com os valores descritos na licença:

Tabela 8 - Avaliação dos Valores Limites na Refinaria de Sines

Unidades		Parâmetro	REF BREF VEA (mg/Nm³)	LA (Sines) VLE (mg/Nm³)
Turbina a gás (10)		NO _x	40 – 120	75
Combustão	Combustível gasoso (10)	NO _x	30 – 150	250
		SO ₂	5 – 35	850
	Mistura de combustíveis (11)	NO _x	30 - 300(5)	55 - 300
		Partículas	5 – 50	5 – 70
		SO ₂	35 – 600	50 - 850
Fluid Catalytic Cracker (FCC)		NO _x	<100 – 300 (1)	40 - 150
			100 – 400 (2)	
		Partículas	10 – 50	10 - 40
		SO ₂	<100 – 800(3)	10 - 350
			100 – 1200(4)	
CO	≤100(3% de O2)	99.76 (8)		
Armazenagem e movimentação de produtos		COV-NM (6)	0.15 – 10	35 g/Nm³(9)
Tratamento de gases		Remoção de gás acido	5 – 35 (7)	10
Recuperação de enxofre		η de recuperação de enxofre	≥98.5%	99.5%

- (1) Unidades existentes/ combustão completa.
- (2) Unidades existentes/ combustão parcial.
- (3) Unidades existentes/ combustão completa.
- (4) Unidades existentes/ combustão parcial.

- (5) Unidades existentes <100 MW, com teor de azoto no combustível superior a 0,5% (w/w), ou com percentagem de queima de líquido >50%, ou com pré-aquecimento do ar, podem ocorrer valores acima de 450mg/Nm³.
- (6) Compostos orgânicos voláteis não-metânicos
- (7) O valor foi retirado da tabela 5.13, nas conclusões de MTD para as unidades de combustão
- (8) VLE é de 1000 mg/Nm³ com um teor de 8% de O₂ que foi convertido para um teor de 3% de O₂
- (9) VLE são referidos ao teor de O₂ característico dos processos e a gás seco nos efluentes gasosos.
- (10) Turbina de gás (incluindo as turbinas a gás de ciclo combinado- CCGT) e motores tem as condições de referência de oxigénio à 15% de oxigénio por volume.
- (11) Exceção de turbina a gás.

Da análise da Tabela 8, pode constatar-se que os valores limites de algumas unidades, nomeadamente de combustão, excedem os VLE estabelecido pelo REF BREF (IPPTS Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, 2013), pelo que esses valores deverão ser revistos na próxima renovação da Licença Ambiental.

Sabendo que o REF BREF foi emitido em 2013, e as licenças são anteriores a essa data, os VLE serão atualizados para a Refinaria de Sines na renovação da licença, assim como para a Refinaria de Matosinhos, tendo em conta que a Decisão de Execução (Comissão Europeia, 2014) entrou em vigor no final de 2014.

6. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA REFINARIA DE SINES

6.1 Fatores de Emissão

Na refinaria de Sines, as fornalhas que aquecem a alimentação à coluna de destilação são de queima mista. Assim, irá ser realizado um estudo para estas fornalhas, com o objetivo de definir um “MIX ÓTIMO” de combustível líquido e gasoso, que respeite os VLEs estabelecidos no REF BREF (Intitute for Prospective Technological et al., 2013) e avaliar o respetivo custo. O estudo foca-se no controlo e redução das emissões de SO₂ da refinaria.

Recorreu-se ao *data sheet* (Technip, 1974) das fornalhas, para obter os dados necessários ao cálculo associado à obtenção das concentrações de poluentes.

Tabela 9 - *Data sheet* das fornalhas

Destilação atmosférica - CC-H1A e CC-H1B

Potência (kW th)	Duty (kcal/h)
1,34×10 ⁵	9,62×10 ⁷

A queima exclusiva de combustível líquido na fornalha não seria uma opção viável, portanto, foram escolhidos alguns cenários com os dois combustíveis: Gás Natural (GN) e Resíduo Processual Combustível (RPC), que é obtido ao longo dos outros processos existentes na refinaria.

Tendo como ponto de partida a queima de combustível gasoso (GN), já que o combustível líquido emite maior quantidade de poluentes, os cenários considerados são:

- Cenário 0 – somente o GN (100% GN)
- Cenário 1 – 90% GN / 10% RPC
- Cenário 2 – 80% GN / 20% RPC
- Cenário 3 – 70% GN / 30% RPC
- Cenário 4 – 60% GN / 40% RPC

Os VLE estabelecidos pela REF BREF, aplicáveis às emissões da fornalha estão apresentados na Tabela 10:

Tabela 10 - Valores Limite de Emissão

Valores limite de emissão	Unidade	VLE
Combustão de Gás Natural		
NO _x	mg/Nm ³	150
SO ₂	mg/Nm ³	35
Combustão Mista (líquido + gasoso)		
NO _x	mg/Nm ³	300
Partículas	mg/Nm ³	50
SO ₂	mg/Nm ³	600
CO	mg/Nm ³	100

Estes valores limite referem-se não só o tipo de poluentes mas também o combustível utilizado.

Para que se possa determinar o valor das emissões, primeiramente temos de conhecer as propriedades dos combustíveis (Galp Energia, 2013c). Na Tabela 11, apresentam-se as principais propriedades necessárias para a obtenção dos valores de concentração dos poluentes.

Tabela 11 - Propriedades dos combustíveis utilizados (Galp Energia, 2013c)

	Unidades	GN	RPC
Massa específica (ρ)	kg/m ³	0,7897	1004,3
PCI	kJ/kg	49,492	40,3
PCI	kcal/kg	12	9,6
Teor de carbono	(%)	75,7	87,4
Teor de enxofre	(%)	0	1,4
Fator de emissão	kg CO ₂ /kg fuel	2,75	3,3
Volume de fumos a 3% O ₂	Nm ³ /kg	11,3	12,3

O cumprimento dos VLEs é o ponto principal do trabalho, mas os custos envolvidos são também de primordial importância. Para a determinação dos custos envolvidos, consultaram-se as cotações (Galp Energia, 2013a) dos combustíveis líquido e gasoso (GN), e também o custo das licenças de emissão de CO₂.

Tabela 12 – Cotações dos Combustíveis (Galp Energia, 2013a)

Dados	Unidade	
Cotações Gás Natural	\$/t	495
Cotações Fuelóleo (1% S)	\$/t	611
Cotação Fuelóleo (3,5% S)	\$/t	591
Cotação CO ₂	(€/t)	4,5

Verificando as propriedades dos combustíveis, o teor de enxofre no RPC normalmente utilizado é de 1,4%, mas as cotações disponíveis referem-se ao fuelóleo comercial, pelo que os valores para o combustível com os teores de enxofre em estudo foram calculados por interpolação (Tabela 13).

Os cálculos da concentração irão ser realizados para diferentes cenários de combustão mista, e para diferentes teores de enxofre no combustível líquido (RPC), lembrando que as refinarias podem consumir internamente até 3% de teor de enxofre (Parlamento Europeu e do Conselho, 2012). Os teores de enxofre considerados são: 1%, 1,4% e 2%.

Tabela 13 - Preços obtidos por interpolação

Dados obtidos	Unidade	
Cotações RPC (1,4% S)	\$/t	608
Cotações RPC (2% S)	\$/t	603

As cotações consideradas são relativas ao ano 2013, e a taxa de câmbio foi obtida através das médias mensais e anuais das taxas de câmbios de referência do Banco de Portugal (Banco de Portugal, 2013), que considera 1€ equivaleu a 1,3281\$ em 2013.

6.2 Valores de Emissão Mais Eficientes

Como referido anteriormente os cálculos foram realizados para diferentes teores de enxofre. A determinação do melhor cenário possível para a combustão mista é o objetivo do trabalho, sendo que a determinação da concentração para queima de somente um tipo combustível é essencial para uma questão de comparação de resultados.

Na Tabela 14, estão apresentados os resultados para a concentração de dióxido de enxofre, obtida através de uma série de cálculos, numa situação da queima somente de um tipo de combustível (gasoso e líquidos), para os diferentes teores de enxofre (1%, 1,4% e 2%) no RPC.

Tabela 14 - Determinação da concentração

	GN	RPC (1%S)	RPC (1,4%S)	RPC (2%S)
Massa (%)	100%	100%	100%	100%
Consumo (kg/h)	$8,14 \times 10^6$	$9,98 \times 10^6$	$9,98 \times 10^6$	$9,98 \times 10^6$
Volume de consumo (m ³ /h)	$1,03 \times 10^7$	$9,94 \times 10^3$	$9,94 \times 10^3$	$9,94 \times 10^3$
Volume de fumo (Nm ³ /h)	$9,20 \times 10^7$	$1,23 \times 10^8$	$1,23 \times 10^8$	$1,23 \times 10^8$
Quantidade de S (kg S/h)		$9,98 \times 10^4$	$1,40 \times 10^5$	$2,00 \times 10^5$
Quantidade SO ₂ (kg SO ₂ /h)		$2,00 \times 10^5$	$2,79 \times 10^5$	$3,99 \times 10^5$
Quantidade CO ₂ (kg CO ₂ /h)	$2,24 \times 10^7$	$3,25 \times 10^7$	$3,25 \times 10^7$	$3,25 \times 10^7$
Concentração SO ₂ (mg/Nm ³)		1630	2280	3250

Como se pode constatar na Tabela 14, nenhuma das três situações só com queima de combustível líquido (RPC) permite cumprir o VLE estabelecido para combustão mista: 600 mg SO₂/Nm³. Depois de comprovar que esses valores não cumprem o VLE estabelecido, a obtenção do melhor cenário é o próximo passo a seguir, sendo que a melhor opção para a queima na fornalha será a que respeite o VLE de SO₂ estabelecido. A concentração de SO₂ é determinada seguindo o método de cálculo já apresentado, para os diferentes teores de enxofre.

De acordo com os cenários considerados, nas Tabelas 15, 16 e 17, estão apresentados os resultados dos cálculos realizados.

Tabela 15 - Cenários de concentração de SO₂ cenários (RPC 1% S)

	Cenário 1		Cenário 2		Cenário 3		Cenário 4	
	GN	RPC	GN	RPC	GN	RPC	GN	RPC
Massa (%)	90%	10%	80%	20%	70%	30%	60%	40%
Consumo (kg/h)	7,32×10 ⁶	9,98×10 ⁵	6,51×10 ⁶	2,00×10 ⁶	5,70×10 ⁶	2,99×10 ⁶	4,88×10 ⁶	3,99×10 ⁶
Volume do consumo (m ³ /h)	9,27×10 ⁶	9,94×10 ²	8,24×10 ⁶	1,99×10 ³	7,21×10 ⁶	2,98×10 ³	6,18×10 ⁶	3,97×10 ³
Volume de fumo (Nm ³ /h)	8,28×10 ⁷	1,23×10 ⁷	7,36×10 ⁷	2,45×10 ⁷	6,44×10 ⁷	3,68×10 ⁷	5,52×10 ⁷	4,91×10 ⁷
Quantidade de S (kg S/h)		9,98×10 ³		2,00×10 ⁴		2,99×10 ⁴		3,99×10 ⁴
Quantidade SO ₂ (kg SO ₂ /h)		2,00×10 ⁴		3,99×10 ⁴		5,99×10 ⁴		7,98×10 ⁴
Quantidade CO ₂ (kg CO ₂ /h)	2,01×10 ⁷	3,25×10 ⁶	1,79×10 ⁷	6,51×10 ⁶	1,57×10 ⁷	9,76×10 ⁶	1,34×10 ⁷	1,30×10 ⁷
Volume do fumo total (Nm ³ /h)	9,50×10 ⁷		9,81×10 ⁷		1,01×10 ⁸		1,04×10 ⁸	
Concentração Total SO ₂ (mg/Nm ³)	210		406		591		765	

Relativamente a Tabela 15, onde o teor de enxofre do RPC é de 1%, o único cenário que não cumpre os VLE estabelecidos para SO₂ é o “Cenário 4”, que tem a maior quantidade de combustível líquido: 40% de RPC. Isso leva o “Cenário 3” a ser a melhor opção considerada, com uma concentração de SO₂ de 591 mg/Nm³, um pouco abaixo do limite estabelecido

Tabela 16 - Cenários de concentração de SO₂ cenários (RPC 1,4% S)

	Cenário 1		Cenário 2		Cenário 3	
	GN	RPC	GN	RPC	GN	RPC
Massa (%)	90%	10%	80%	20%	70%	30%
Consumo (kg/h)	7,32×10 ⁶	9,98×10 ⁵	6,51×10 ⁶	2,00×10 ⁶	5,70×10 ⁶	2,99×10 ⁶
Volume do consumo (m ³ /h)	9,27×10 ⁶	9,94×10 ²	8,24×10 ⁶	1,99×10 ³	7,21×10 ⁶	2,98×10 ³
Volume de fumo (Nm ³ /h)	8,28×10 ⁷	1,23×10 ⁷	7,36×10 ⁷	2,45×10 ⁷	6,44×10 ⁷	3,68×10 ⁷
Quantidade de S (kg S/h)		1,40×10 ⁴		2,79×10 ⁴		4,19×10 ⁴
Quantidade SO ₂ (kg SO ₂ /h)		2,79×10 ⁴		5,59×10 ⁴		8,38×10 ⁴
Quantidade CO ₂ (kg CO ₂ /h)	2,01×10 ⁷	3,25×10 ⁶	1,79×10 ⁷	6,51×10 ⁶	1,57×10 ⁷	9,76×10 ⁶
Volume do fumo total (Nm ³ /h)	9,50×10 ⁷		9,81×10 ⁷		1,01×10 ⁸	
Concentração Total SO ₂ (mg/Nm ³)	294		570		828	

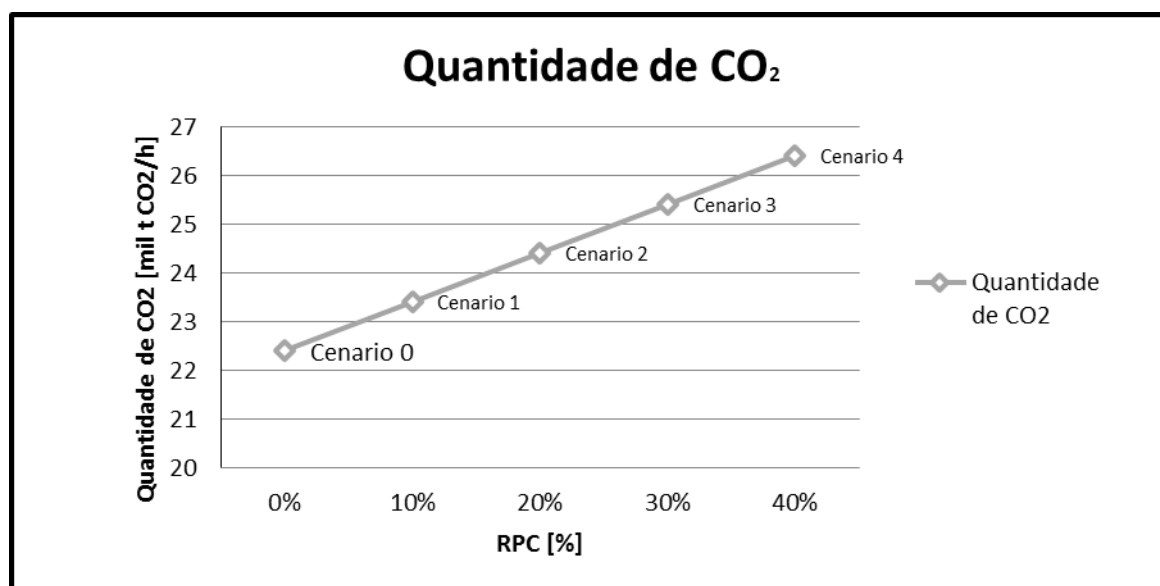
O “Cenário 2” será a melhor opção a considerar na Tabela 16, onde se verifica uma concentração de SO_2 de 570 mg/Nm^3 com uma contribuição de 30% de combustível líquido, com teor de 1,4% S utilizado na queima.

Tabela 17 - Cenários de concentração de SO_2 cenários (RPC 2% S)

	Cenário 1		Cenário 2	
	GN	RPC	GN	RPC
Massa (%)	90%	10%	80%	20%
Consumo (kg/h)	$7,32 \times 10^6$	$9,98 \times 10^5$	$6,51 \times 10^6$	$2,00 \times 10^6$
Volume do consumo (m^3/h)	$9,27 \times 10^6$	$9,94 \times 10^2$	$8,24 \times 10^6$	$1,99 \times 10^3$
Volume de fumo (Nm^3/h)	$8,28 \times 10^7$	$1,23 \times 10^7$	$7,36 \times 10^7$	$2,45 \times 10^7$
Quantidade de S (kg S/h)		$2,00 \times 10^4$		$3,99 \times 10^4$
Quantidade SO_2 (kg SO_2/h)		$3,99 \times 10^4$		$7,98 \times 10^4$
Quantidade CO_2 (kg CO_2/h)	$2,01 \times 10^7$	$3,25 \times 10^6$	$1,79 \times 10^7$	$6,51 \times 10^6$
Volume do fumo total (Nm^3/h)	$9,50 \times 10^7$		$9,81 \times 10^7$	
Concentração Total SO_2 (mg/Nm^3)	420		813	

A Tabela 17 apresenta a situação mais restritiva, com uma única opção que respeita os valores limite: o “Cenário 1”, onde somente 10% do combustível queimado é líquido, com um teor de 2% de enxofre.

Na avaliação da quantidade de CO_2 emitida, as Tabelas 15, 16 e 17 mostram que quanto menor quantidade de combustível líquido (RPC), menor a quantidade de CO_2 emitido. A Figura 10 mostra essa variação em função da quantidade de combustível líquido queimado.

Figura 10 - Quantidade de CO_2 para os diferentes cenários

Observando o gráfico da Figura 10, o “Cenário 0” corresponde à, situação de somente queima de gás natural. Na Figura 11, para uma melhor compreensão, estão representados graficamente os cenários possíveis dentro do limite de emissão de SO₂ considerado.

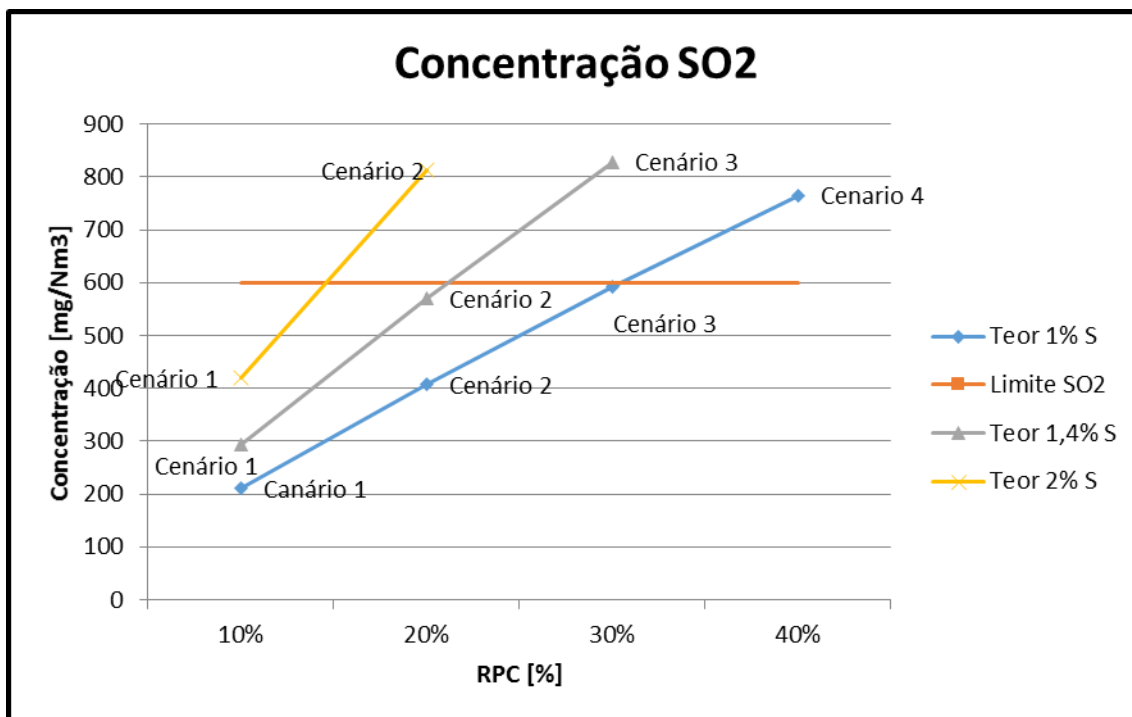


Figura 11 - Concentração de SO₂ para os diferentes casos

Como se verifica na Figura 11, quanto mais elevado for o teor de enxofre no combustível líquido, menor será número de cenários admissíveis para uma combustão mista.

Analisando os limites das concentrações, os cenários considerados e o teor de enxofre em questão, pode dizer-se, considerando as propriedades dos combustíveis utilizados, que a opção mais provável seria o “Cenário 2” com o RPC 1,4% S, por esse combustível ser o mais frequentemente utilizado na refinaria.

Em relação aos custos envolvidos, os cálculos foram realizados seguindo o método escolhido. Em primeiro lugar, para um “Cenário 0”, onde a queima é realizada somente com um tipo de combustível: gás natural.

Na determinação do custo total, teve-se em conta as cotações de cada combustível para o ano em estudo (2013) e, como referido anteriormente, os custos de aquisição de Licenças de Emissão de CO₂. Analisando os preços do combustível líquido, RPC, no intervalo escolhido para o teor de enxofre, [1%; 1,4%; 2%], verifica-se que as diferenças são muito pequenas, pelo que a diferença no custo total é também reduzida. Como pode comprovar-se na Tabela 18, num cenário em que existe queima apenas de um combustível.

Tabela 18 - Custos (teor S de 1%, 1,4% e 2%)

	GN	RPC (1%S)	RPC (1,4%S)	RPC (2%S)
Massa (%)	100%	100%	100%	100%
Consumo (t/h)	$8,14 \times 10^3$	$9,98 \times 10^3$	$9,98 \times 10^3$	$9,98 \times 10^3$
Quantidade CO₂ (t CO₂/h)	$2,24 \times 10^4$	$3,25 \times 10^4$	$3,25 \times 10^4$	$3,25 \times 10^4$
Custo do consumo (€/h)	$3,04 \times 10^6$	$4,59 \times 10^6$	$4,57 \times 10^6$	$4,53 \times 10^6$
Custo CO₂ (€/h)	$1,01 \times 10^5$	$1,46 \times 10^5$	$1,46 \times 10^5$	$1,46 \times 10^5$
Custo Total (M€/h)	3,14	4,74	4,72	4,68

Foram realizados os cálculos para os cenários que têm os valores de concentração abaixo do valor limite de emissão: três cenários para um teor de 1%S, dois cenários para 1,4%S e um cenário para 2%S. Nas tabelas apresentam-se os custos finais para cada um dos cenários em estudo.

Tabela 19 - Custos (teor S 1%)

	Cenário 1		Cenário 2		Cenário 3	
	GN	RPC	GN	RPC	GN	RPC
Massa (%)	90%	10%	80%	20%	70%	30%
Consumo (t/h)	$7,32 \times 10^3$	$9,98 \times 10^2$	$6,51 \times 10^3$	$2,00 \times 10^3$	$5,70 \times 10^3$	$2,99 \times 10^3$
Quantidade CO₂ (t CO₂/h)	$2,01 \times 10^4$	$3,25 \times 10^3$	$1,79 \times 10^4$	$6,51 \times 10^3$	$1,57 \times 10^4$	$9,76 \times 10^3$
Custo do combustível (€/h)	$2,73 \times 10^6$	$4,59 \times 10^5$	$2,43 \times 10^6$	$9,18 \times 10^5$	$2,12 \times 10^6$	$1,38 \times 10^6$
Custo CO₂ (€/h)	$9,06 \times 10^4$	$1,46 \times 10^4$	$8,06 \times 10^4$	$2,93 \times 10^4$	$7,05 \times 10^4$	$4,39 \times 10^4$
Total (M€/h)	3,30		3,46		3,62	

Tabela 20 - Custos (teor S 1,4%)

	Cenário 1		Cenário 2	
	GN	RPC	GN	RPC
Massa (%)	90%	10%	80%	20%
Consumo (t/h)	$7,32 \times 10^3$	$9,98 \times 10^2$	$6,51 \times 10^3$	$2,00 \times 10^3$
Quantidade CO₂ (t CO₂/h)	$2,01 \times 10^4$	$3,25 \times 10^3$	$1,79 \times 10^4$	$6,51 \times 10^3$
Preço do consumo (€/h)	$2,73 \times 10^6$	$4,57 \times 10^5$	$2,43 \times 10^6$	$9,14 \times 10^5$
Preço CO₂ (€/h)	$9,06 \times 10^4$	$1,46 \times 10^4$	$8,06 \times 10^4$	$2,93 \times 10^4$
Total (M€/h)	3,29		3,45	

Tabela 21 - Custos (teor S 2%)

Cenário 1		
	GN	RPC
Massa (%)	90%	10%
Consumo (t/h)	$7,32 \times 10^3$	$9,98 \times 10^2$
Quantidade CO₂ (t CO₂/h)	$2,01 \times 10^4$	$3,25 \times 10^3$
Preço do consumo (€/h)	$2,73 \times 10^6$	$4,53 \times 10^5$
Preço CO₂ (€/h)	$9,06 \times 10^4$	$1,46 \times 10^4$
Total (M€/h)	3,29	

Analisando as Tabelas 19, 20, e 21, pode concluir-se que quanto maior for a quantidade de RPC queimado, maior serão os custos para a refinaria. Tendo um aumento de ± 160 mil euros de cenário a cenário, respetivamente.

A Figura 12 representa graficamente a variação dos custos em função da quantidade de RPC em cada cenário, para os diferentes teores de enxofre.

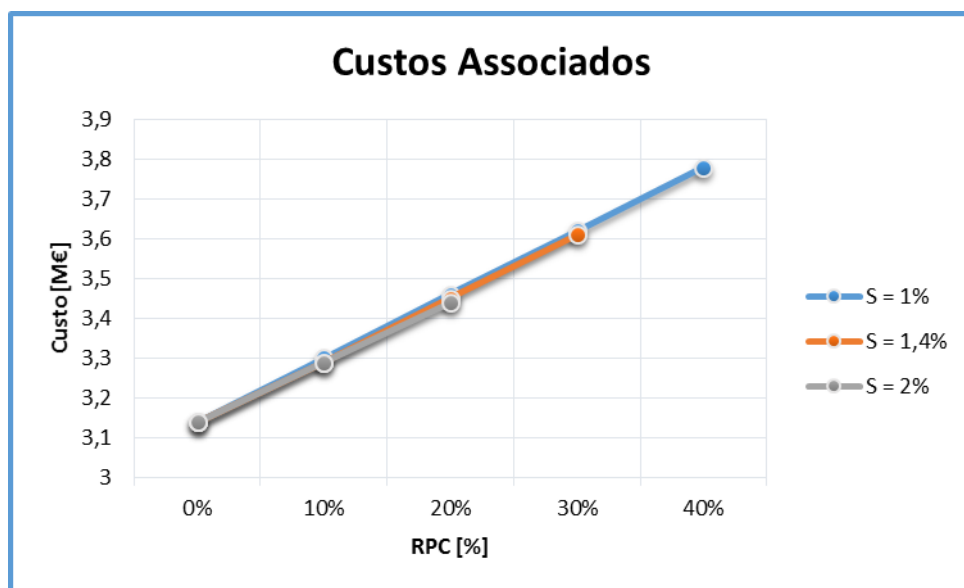


Figura 12 - Custos envolvidos nos cenários

Na Figura 12, verifica-se que os custos crescem proporcionalmente com a contribuição de RPC na queima, sendo a diferença de custo para os vários teores de enxofre insignificante.

Com o objetivo de escolher o melhor cenário, o “MIX ÓTIMO” de combustíveis na queima mista (GN e RPC), deverão ser tidos em conta os custos envolvidos no processo, mas também o cenário que respeitando os VLEs estabelecidos, possa ter um maior contributo a nível de consumo de combustível líquido.

Tendo em conta que, a análise dos cenários em causa, partiu do teor de enxofre de 1,4%, referente ao combustível líquido (RPC) utilizado em 2013 nas refinarias da Galp, a seleção do melhor cenário será

preferencialmente a que considera a queima do RPC com esse teor de enxofre. Nessa situação, tem-se uma contribuição de 20% (RPC) + 80% (GN), com uma concentração de 570 mg SO₂/Nm³, abaixo dos 600 mg/Nm³ permitidos, sendo os custos estimados em 3,45 milhões de euros por hora.

Contudo, se o objetivo for dar um escoamento aos componentes do RPC produzido na Refinaria, a melhor opção poderia ser a queima de combustível com um teor de 1% S. Nesse caso a contribuição de combustível líquido será maior, já que quanto menor for o teor de enxofre no combustível maior poderá ser a sua contribuição na queima. Com um contributo de 30% (RPC) + 70% (GN), neste caso a concentração de SO₂ estimada é de 591 mg/Nm³, respeitando o VLE estabelecido, mas com um aumento de 27% (3,62 M€) nos custos em relação ao melhor cenário.

6.2.1 Análise Comparativa

Com as alterações do preço do *crude* nos últimos anos, sentiu-se necessidade de fazer uma análise comparativa entre os custos calculados para o ano 2013 e os cálculos feitos para os preços de 2015. Através das cotações atualizadas pela Galp (Galp Energia, 2015c) foi possível fazer esta análise comparativa.

Tabela 22 - Cotação de combustíveis para 2013 e 2015

Dados	Unidade	2013	2015
Cotações Gás Natural	\$/t	495	204
Cotações RPC (1% S)	\$/t	611	545
Cotação RPC (3,5% S)	\$/t	591	539
Cotação CO ₂	(€/t)	4,5	7,3

Para cotações do presente ano, 2015, foram obtidas as taxas de câmbio através da média mensal do mês de Outubro de referência do banco de Portugal, que considera 1 euro é equivalente a 1,1235 dólar (Banco de Portugal, 2015).

Analisando a Tabela 22, verifica-se uma descida considerável no preço do Gás Natural e uma ligeira descida no RPC, e um aumento de mais de 50% em relação ao preço das licenças de emissão de CO₂.

Na Figura 13, é apresentada graficamente uma comparação dos custos associados ao processo, seguindo a metodologia utilizada de acordo com os cenários definidos, numa situação de consumo de RPC com um teor de 1,4% S, para os anos 2013 e 2015.

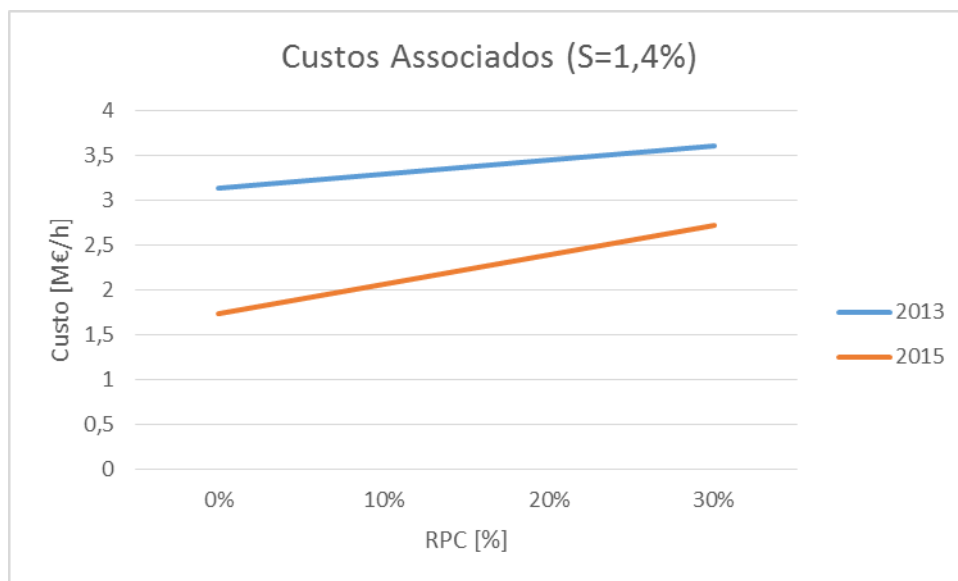
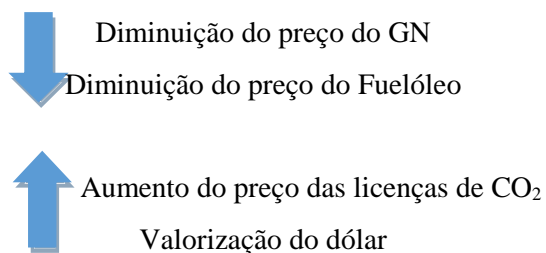


Figura 13 - Custos associados ($S=1,4\%$) nos anos 2013 e 2015

As duas linhas que representam os valores dos custos são bem diferentes, pois mesmo com um aumento no preço das licenças de CO_2 e uma valorização do dólar, em 2015, os custos seriam menores, o que se deve a uma descida considerável nos preços da energia (combustíveis).



Conclui-se então que os cenários analisados se mantêm plausíveis, e que os custos energéticos foram reduzidos em relação a 2013, razão pela qual as refinarias da Galp só estão efectivamente a queimar gás na actualidade.

7. CONCLUSÕES

A adoção de novos regulamentos, tanto a nível da União Europeia como a nível de Portugal, e a sua implicação nas estratégias de crescimento, fizeram com que as empresas industriais iniciassem estudos internos de avaliação e modificação de processos.

Em Portugal, a indústria de refinação – GALP – iniciou um processo de atualização das normas internas e a renovação das licenças aplicáveis às Refinarias. Este estudo contribui para essa análise assim como para a identificação de alguns fatores importantes para esse processo global.

Neste âmbito, destaque-se os níveis de emissão para a atmosfera e o grau de concentração de SO₂ nos efluentes gasosos. Com este estudo foram identificados alguns Valores Limites de Emissão para a combustão que constituem um desafio, caso se pretenda recorrer à queima mista nas fornalhas da refinaria.

Considerando o objetivo do presente trabalho, recorreu-se à construção de cinco cenários, visando a identificação da combinação mais eficiente, em termos de concentração de poluentes em função da utilização de combustíveis líquidos e gasosos.

Cenário 0: 100% de gás natural na combustão

Cenário 1: 90% de gás natural e 10% de RPC

Cenário 2: 80% de gás natural e 20% de RPC

Cenário 3: 70% de gás natural e 30% de RPC

Cenário 4: 60% de gás natural e 40% de RPC

Na composição dos cenários, as opções em termos de teor de enxofre do RPC adotado no estudo foram estruturalmente diferentes. Ou seja, para além da opção com teor de 1,4% utilizado na Refinaria de Sines, utilizou-se na construção dos cenários as opções de 1%S e 2%S.

Concluí-se da análise que a melhor opção, em termos de combinação de combustíveis na Refinaria de Sines seria o “Cenário 2” para um RPC com um teor de enxofre de 1,4%.

Os Cenários 1 e 3 mostraram-se não recomendáveis, por consumir muito pouco combustível líquido ou por ultrapassar o limite de emissão de SO₂, respetivamente. Por outro lado, o Cenário 2 é o que cumpre os limites de emissão de SO₂ e apresenta um custo mais atrativo comparativamente aos restantes cenários.

Não obstante estas conclusões, é importante destacar que a dinâmica permanente na procura de produtos não provenientes dos combustíveis fosseis é uma realidade atual. Assim, poder-se-á, num futuro próximo, pensar na adoção da hipótese de um RPC de 1% S, o que levaria a considerar como melhor opção, o Cenário 3, para cumprir os valores limite estabelecidos no REF BREF. Tudo na perspetiva de uma diminuição gradual da poluição atmosférica.

Em termos estritamente económicos, constatou-se que nenhum dos cenários é o mais favorável, relativamente ao Cenário 0, que utiliza somente Gás Natural, embora a utilização do RPC na combustão possa ser uma realidade na Refinaria de Sines, tendo em consideração uma eventual dificuldade de escoamento comercial, que não se verifica atualmente.

Em termos de “MIX OTIMO”, o “Cenário 2” é o mais recomendável. Representa um custo aproximado de 3,45 milhões de euros por hora, para um teor de enxofre de 1,4% (combustível utilizado como base do estudo).

É de salientar que se fez uma análise comparativa entre os custos associados para o ano em estudo, 2013, e para o presente ano, 2015. Concluiu-se nessa análise que houve um grande aumento no preço das licenças de CO₂, contudo houve uma diminuição do preço dos combustíveis, fazendo que os custos totais para 2015 sejam inferiores aos de 2013. O que leva a dizer que o estudo foi feito para 2013, mas é um estudo realizável para os dias de hoje, seguindo a mesma metodologia.

Este trabalho é pioneiro em Portugal, e não se encontraram referências a estudos semelhantes noutras refinarias europeias. Com ele a GALP pretende trazer para os *fora* em que participa, elementos de discussão sobre as implicações das restrições impostas pelas várias regulamentações e directivas ambientais na competitividade da indústria de refinação de petróleo.

Trabalho futuro

Como trabalho futuro, seria importante criar modelos económicos dinâmicos, que permitam entrar em linha de conta a volatilidade dos preços do *crude* e, consequentemente, com as alterações relativas aos preços da energia.

8. REFERÊNCIAS

- Agência Portuguesa do Ambiente e Comité Executivo da Comissão para Alterações Climáticas. (2012). Avaliação do cumprimento do Protocolo de Quioto, 15.
- Ambiente, A. P. do. (2008). Licença Ambiental - Refinaria de Sines.
- Banco de Portugal. (2013). Médias mensais e anual das Taxas de Câmbio de Referência, 11–12. Retrieved from <https://www.bportugal.pt/pt-PT/Paginas/inicio.aspx>
- Banco de Portugal. (2015). Médias mensais - Outubro 2015. Retrieved November 30, 2015, from <https://www.bportugal.pt/pt-PT/Estatisticas/DominiosEstatisticos/EstatisticasCambiais/Paginas/MediaMensalAnualTxCambioRef.aspx>
- Comissão Europeia. (2014). Decisão de Execução da Comissão de 9 de Outubro de 2014. *Jornal Oficial Da União Europeia*, (2), 48–53.
- Council, W. E. (2011). World Energy Resources: Oil. Retrieved November 10, 2015, from https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/10/WER_2013_2_Oil.pdf
- eCycle. (2014). Dióxido de enxofre é um dos poluentes do ar mais perigosos. Retrieved June 15, 2015, from <http://www.ecycle.com.br/component/content/article/63-meio-ambiente/2409-dioxido-de-enxofre-e-um-dos-poluentes-do-ar-mais-perigosos.html>
- Francisco, W. de C. e. (2015). Carvão Mineral. Retrieved November 10, 2015, from <http://www.mundoeducacao.com/geografia/carvao-mineral.htm>
- Galp Energia. (2013a). *Cotações Brent, Gás Natural, Eletricidade e CO2*.
- Galp Energia. (2013b). DIAGRAMA GERAL DE PROCESSO DA REFINARIA DE SINES. Retrieved July 3, 2015, from <http://www.galpennergia.com/PT/agalpennergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Documents/diagramaprocessual.pdf>
- Galp Energia. (2013c). *Formulários A, B e C - Notas Explicativas*.
- Galp Energia. (2013d). Logística. Retrieved November 11, 2015, from <http://www.galpennergia.com/PT/agalpennergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Paginas/Logistica.aspx>
- Galp Energia. (2014). *Refinaria de Matosinhos - Desempenho de Segurança, Saúde e Ambiente 2014*.
- Galp Energia. (2015a). A Galp Energia num relance. Retrieved September 30, 2015, from <http://www.galpennergia.com/PT/agalpennergia/Paginas/GalpEnergiaRelance.aspx>
- Galp Energia. (2015b). Coluna de Destilação. Retrieved from <http://www.galpennergia.com/PT/Paginas/Home.aspx>
- Galp Energia. (2015c). Cotações Brent, Gás Natural, Electricidade e CO2, 2, 2015–2016.
- Galp Energia. (2015d). Emissões atmosféricas. Retrieved June 17, 2015, from <http://www.galpennergia.com/PT/Sustentabilidade/responsabilidade-corporativa/ambiente/Paginas/emissoes-atmosfericas.aspx>
- Galp Energia. (2015e). Emissões SO2. Retrieved from <http://www.galpennergia.com/PT/AGALPENNERGIA/OS-NOSSOS-NEGOCIOS/REFINACAO-DISTRIBUICAO/ARL/REFINACAO/Paginas/Home.aspx>
- Galp Energia. (2015f). Fundamentos de refinação. Retrieved April 21, 2015, from

- <http://www.galpenenergia.com/PT/agalpenenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/Paginas/Didatico-Refinacao.aspx>
- Galp Energia. (2015g). Origens e história. Retrieved November 10, 2015, from <http://www.galpenenergia.com/PT/agalpenenergia/ogruppo/origensehistoria/Paginas/Historia.aspx>
- Galp Energia. (2015h). Processo de converção da refinaria. Retrieved from <http://www.galpenenergia.com/PT/Paginas/Home.aspx>
- Galp Energia. (2015i). Refinação. Retrieved April 21, 2015, from <http://www.galpenenergia.com/PT/AGALPENENERGIA/OS-NOSSOS-NEGOCIOS/REFINACAO-DISTRIBUICAO/ARL/REFINACAO/Paginas/Home.aspx>
- Galp Energia. (2015j). *Refinaria de Sines - Desempenho de Segurança, Saúde e Ambiente 2014*.
- IEA / OECD. (2013). Recent Developments in EU Refining and Product Supply, (April). Retrieved from <https://ec.europa.eu/energy/en/events/eu-refining-forum>
- Institute for Prospective Technological et al. (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Minira Oil and Gas.
- Jennifer Rocha Vargas Fogaça. (2015). Refino do petróleo. Retrieved April 21, 2015, from <http://www.mundoeducacao.com/quimica/refino-petroleo.htm>
- MACHADO, R. (2015). Entenda os motivos para a queda do preço do petróleo. Retrieved November 5, 2015, from <http://epoca.globo.com/tempo/noticia/2015/01/entenda-os-motivos-para-bqueda-do-preco-do-petroleob.html>
- Ministério da Agricultura, do Mar, do A. e do O. do T. (2013). Decreto-Lei nº 38/2013 de 15 de Março. *Diário Da República*, 6–31.
- Ministério do Ambiente, do O. do T. e E. (2014). Decreto-Lei n.º170-B/2014 de 7 de Novembro. *Diário Da República*, (145).
- Parlamento Europeu e do Conselho. (2003). Directiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de Outubro de 2003. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 5, 48–53.
- Parlamento Europeu e do Conselho. (2008). Directica 2008/1/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 15 de 2008 relativaà prevenção e controlo integrados da Poluição. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 8–29.
- Parlamento Europeu e do Conselho. (2010). Directiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 24 de Novembro de 2010. *Jornal Oficial Da União Europeia*.
- Parlamento Europeu e do Conselho. (2012). Diretiva 2012/33/UE do Parlamento europeu e do Conselho de 21 de Novembro de 2012. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 1–13.
- Sines, D. G. – B. de dados de matérias-primas + S. das unidades da R. de, & Matosinhos, e R. de. (2014). Esquema refinaria.
- Solutions, B. M. D. (2015). Petróleo Histórico de Preços - Investing.com. Retrieved November 5, 2015, from <http://br.investing.com/commodities/crude-oil-historical-data>
- Technip, P. (1974). *Fired Heater Data Sheet*.
- Vieira, R. J. M. (2011). Avaliação das Emissões de Dióxido de Carbono numa Refinaria O Caso de Estudo da Refinaria de Sines, 1–66.

9. Anexos

9.1 Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) contempladas na Instalação - Anexo I2. da LA de Sines

De acordo com o projeto apresentado pelo operador, o funcionamento da instalação prevê a utilização de algumas das principais técnicas identificadas nos vários Documentos de Referência no âmbito PCIP (BREF), horizontais e transversais, aplicáveis à instalação como Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) para as atividades desenvolvidas.

Fabricação I

Produção de Betumes

- Redução de aerossóis e emissões de COV's através da incineração dos incondensáveis com recuperação de calor. O *slop oil* é reutilizado no circuito de *slops* da refinaria;
- Aplicação de medidas de prevenção de fugas (como parte da gestão de resíduos) como prevenção de geração de resíduos. A instalação encaminha as eventuais purgas para dreno de *slops* aberto para tratamento;
- Tratamento de incondensáveis para remoção de óleos, partículas e COV's. No caso concreto da instalação a incineração é o destino final.

Platforming

- Otimização da quantidade de promotores clorados na regeneração do catalisador;
- Quantificação da emissão de dioxinas na regeneração do catalisador.

Processo de remoção de sais - *desalting*

- Reutilizar as águas residuais da refinaria como água de dessalificação: na refinaria de Sines são reutilizadas a água do acumulador de topo da unidade de destilação; água proveniente dos *strippers* de águas ácidas da PFI e PFII e purgas de água de arrefecimento e de caldeiras.

Separação de gases

- Aumento da integração de calor com correntes a montante.

Processos de produção de hidrogénio

- Unidade de *steam reforming*, através da recuperação de calor dos gases de combustão efetuando a sua integração com o sistema de adsorção de solventes e a unidade de metanização;
- Optimizar a recuperação de calor na instalação de hidrogénio;
- Utilizar o gás de purga do sistema de purificação do hidrogénio (PSA) como combustível na refinaria.

Processos de destilação primária

- Otimização da recuperação de calor através do aumento da integração de calor entre a coluna de destilação atmosférica e a coluna de vácuo ou com outras unidades da refinaria
- Instalação de sistemas de controlo avançado do processo, para otimizar a eficiência energética. Na Refinaria de Sines é usada a Análise *Pinch*;

- Utilização de unidades de destilação de crude como alternativa para reprocessar os slops. A instalação envia as lamas oleosas para a unidade de destilação de *crude*, para obter produtos de refinaria.

Processos de tratamento de produtos

- Tratamento com hidrogénio quando é necessária a remoção de olefinas e outras substâncias com cor, em substituição do processo de filtração com argila. No caso particular de *Merox* de petróleo a instalação utiliza a filtração por argila pois garante a característica “*Bright and Clear*” do produto final;
- Implementado sistema de gestão adequado das soluções de soda cáustica, de forma a otimizar a sua recuperação, após utilização;
- Incineração da exaustão de ar dos sistemas de dessulfuração dos produtos. Na Refinaria, há incineração dos gases vindos do adoçamento das unidades Merox nos fornos de destilação atmosférica.

Processos de tratamento de gases residuais (processos de tratamento com amina)

- Instalação de processos regenerativos (duas unidades de regeneração de amina na Fábrica I que processam a totalidade da amina);
- Reutilização de solução de amina, sempre que possível;
- Minimização da concentração de H_2S no gás de refinaria a níveis da gama 20-150 mg/Nm³;
- Existência de capacidade suficiente para permitir atividades de manutenção e situações de constrangimento (existência de equipamento redundantes, desvio de operações de carga, lavadores de emergência, etc).

Fabricação II

Separação de gases

- Aumento da integração de calor com correntes a montante. A instalação promove a integração de calor entre as correntes da destilação atmosférica e o fracionamento;
- Reutilização do fuel-gás usado na regeneração dos secadores de GPL;
- Evitar a libertação de emissões difusas e odores para o exterior nas armazenagens e transferências por tubagem (Ex. *blanket storage*);
- Redução de emissões fugitivas de COV através do uso de bombas equipadas com buçins duplos ou *tanden*.

Processos consumidores de hidrogénio

- Recuperação de calor dos processos de elevada temperatura em caldeiras e recuperação da energia nas unidades de alta pressão;
- Encaminhamento dos gases de escape ricos em H_2S ao sistema de tratamento com amina e à unidade de recuperação de enxofre;
- Encaminhamento de águas residuais contendo H_2S e compostos com azoto para tratamento de águas residuais adequado;
- Definição de opções mais adequadas de regeneração dos catalisadores com os respetivos fornecedores.

Processos de tratamento de produtos

- Implementação de sistema de gestão adequado das soluções de soda cáustica, de forma a otimizar a sua recuperação, após utilização;
- Incineração da exaustão de ar dos sistemas de dessulfuração dos produtos (os dissulfuretos gasosos da regeneração da soda são queimados no forno de vácuo);

Viscorredução (*Visbreaker*)

- *Soaker visbreaker* instalado (profunda conversão térmica);
- Adoçamento do gás resultante do *visbreaker*. Na instalação o gás do *visbreaker* é enviado para a unidade GC, onde vai ser tratado nas unidades de amina e *merox* de GPL, em conjunto com o gás do FCC. Também as águas ácidas desta unidade são enviadas para a unidade de “*Stripper*” de águas ácidas, para remoção de H₂S;
- Tratamento das emissões atmosféricas e efluentes líquidos devido à presença de compostos de enxofre;
- Redução da formação de coque através do uso de aditivos específicos para a redução da formação de coque no interior das serpentinas do forno e também do *soaker* e coluna de fracionamento de alimentação.

Tratamento de gases por amina

- Uso de processo de regeneração de aminas;
- Reutilização de soluções de aminas (sendo a amina regenerada e reutilizada);
- Redução da concentração de H₂S no gás de refinaria a níveis de 20-150 mg/Nm³. O *fuel* gás após tratamento na unidade de amina não contém H₂S;
- Uso de tanque de armazenamento ou planeamento de produção para controlo da água residual gerada, para prevenir qualquer constrangimento que possa surgir no tratamento biológico;

Tratamento de gases por *flaring*

- Equilíbrio do sistema de *fuel* gás da refinaria;
- Utilização de válvulas de descarga de segurança;
- Recurso a controle avançado de processo. A instalação tem este sistema nas unidades de FCC, vácuo e alquilação;
- Redução das descargas de gás para a flare através de boas práticas de gestão e de conservação.

Fabricação III

- Dupla selagem em bombas, compressores e agitadores;
- Válvulas de bombas que permitem reduzir emissões de COV em linhas que contêm produtos de elevada pressão;
- Minimização do número de flanges e utilização de flanges com anéis de selagem;
- Descargas das válvulas de alívio de pressão com elevado potencial de emissão de COV enviadas para *flare*;
- Descargas de vents dos compressores com elevado potencial de emissão de COV reenviadas para o processo, quando tal não for possível enviadas para flare;

- Utilização de sistema fechado para recolha de amostras de rotina que potencialmente originam emissões de COV;
- Extensão do programa LDAR às novas unidades.

Hydrocraker

- Fornalhas com sistema de pré-aquecimento de ar, assegurando uma eficiência de 90,5% onde os gases quentes de combustão trocam calor com o ar de combustão;
- Fornalhas utilizando combustível gasoso;
- Maximização de integração energética e recuperação de calor:
 - Corrente de gás frio reciclado introduzido entre os leitos do reator para arrefecer e controlar o aumento de temperatura no reator e velocidade de reação;
 - Correntes de saída dos reatores são arrefecidas por troca de calor com correntes de processo e são utilizadas na produção de vapor;
 - Pressão da corrente líquida proveniente do separador quente de alta pressão reduzida através de turbina; corrente de fundo do separador HC-V02 é pré-aquecida por troca de calor com o efluente dos reatores;
 - Os gases ácidos produzidos são enviados para o tratamento de gás ácido e a água ácida é enviada para stripper de águas ácidas.

Unidade de hidrogénio e PSA

- Maximização de integração energética:
 - Calor do gás processual que sai do reator de conversão de alta temperatura é recuperado por troca de calor com correntes do processo;
 - Vapor gerado no processo é sobreaquecido por troca de calor com gás de processo e gases de combustão;
 - Corrente de saída do reator de reformação é arrefecida a 340 °C no recuperador de calor do gás de processo;
- Gás de purga da PSA é usado como combustível prioritário no reator de reformação. A unidade tem vários absorvedores e a sua regeneração é efetuada por vários passos;
- O ar de combustão é pré-aquecido a 450 °C, antes de entrar na fornalha, por troca de calor com os gases de combustão;
- O reator de reformação HR-H1 possui queimadores de baixo NO_x.

Unidade de Recuperação de Enxofre

- A configuração desta unidade possui capacidade suficiente para processar o gás ácido produzido. Em conjunto com as outras duas unidades existentes a refinaria fica com capacidade total suficiente para cobrir todos os cenários de operação;
- Enxofre produzido teor de sulfureto de hidrogénio inferior a 10 ppm;
- Sistema de tratamento do gás efluente que permitirá uma capacidade de recuperação de enxofre de 99,5%;
- Utilização de sistemas de monitorização avançados. Analisador do gás efluente ligado ao sistema de controlo processual permitindo a otimização da conversão.

Unidade de stripper de águas ácidas

- Operação a operar em dois estágios e a água tratada terá um teor de sulfuretos de hidrogénio inferior a 1 ppm e um teor de amónia inferior a 10 ppm;
- Águas ácidas, provenientes do processo, são encaminhadas para um reservatório onde se separa o óleo arrastado;
- Corrente de gás ácido é encaminhada para a unidade de recuperação de enxofre;
- Controlo das condições operatórias;
- Reutilização no processo das águas tratadas no *stripper* de águas ácidas.

Utilidades

Armazenagem

- Líquidos e gases armazenados em tanques adequados. Na instalação os gases refrigerados encontram-se armazenados em reservatórios verticais de teto fixo. Os gases sob pressão em esferas e os líquidos voláteis em tanques de teto flutuante, com selo duplo no caso das gasolinas;
- Utilização de selagens de alta eficiência nos tetos flutuantes (aplicáveis em todos os tetos flutuantes exceto nos de *crude*);
- Aplicação de medidas de minimização de emissões durante a limpeza de tanques. A instalação utiliza um sistema de limpeza em circuito fechado em que o tanque só será abeto quando os hidrocarbonetos já se encontram praticamente removidos;
- Aplicação de conceitos de “*good housekeeping*” e gestão ambiental. A instalação promove a sensibilização em reuniões realizadas com os diversos turnos. Efetua preparação de intervenções de manutenção, acompanhamento diário de situações não conformes, relatórios finais de intervenção de manutenção em tanques, auditorias de segurança e ambiente;
- Melhorado o sistema de equilíbrio e retorno de vapores durante as operações de carga/descarga (sistemas de circuito fechado existentes nas cargas e descargas de GPL);
- Aplicação de recuperação de vapores a tanques, veículos, navios, etc. A instalação tem um sistema de recuperação de vapores nos enchimentos de carros tanque;
- Redução do risco de contaminação de solos através da implementação de um programa de manutenção e inspeção que pode incluir medidas de “*good housekeeping*”, tanques com duplo fundo e boas práticas ambientais;
- Instalação de ligações de mangueiras estanques (*self-sealing hoses*) ou procedimentos de drenagem;
- Barreiras e/ou sistemas *interlock* para evitar danos nos equipamentos por acidente com veículos durante as operações. A instalação tem implementados sistemas de *interlock* no enchimento de carros tanque e de vagões tanque;
- Implementados procedimentos que garantam que os braços de enchimento por cima só são operados quando inseridos completamente no compartimento do veículo para evitar aerossóis. No caso do fuel óleo e asfaltos é que o enchimento é efetuado por cima;
- Aplicação de instrumentação e procedimentos para evitar sobreenchimentos;
- Alarmes nível independentes do sistema de medição usual. Estes alarmes independentes estão instalados nos tanques de crude e esperas;
- Conceção de tanques tendo em consideração:
 - Características físico-químicas das substâncias que são armazenadas;

- Modo de operação, instrumentação e operadores necessários;
 - Modo de informação dos operadores em relação aos desvios às condições normais de operação (alarmes);
 - Modo de proteção das condições de armazenagem (existência de sistemas de segurança);
 - Equipamentos a considerar tendo em conta a experiência na armazenagem de substâncias semelhantes (materiais de construção, tipos de válvulas, etc);
 - Planos de manutenção, de inspeção e outros aspetos a considerar (acessos, implantação, etc);
 - Atuação em situações de emergência (distâncias de segurança a outros tanques, proteção contra incêndios, acessos para atuação, etc).
- Implementação de planos de manutenção ativos nos sistemas de armazenagem e trasfega, incluindo deteção de fugas. A instalação está equipada com um *software* denominado RBI (*Risk Base Inspection*) que se traduz num plano de inspeção baseada na avaliação de risco de avaria/consequência;
- Pintura de tanques aéreos com cores claras para minimizar efeitos da radiação térmica, ou proteção solar, nomeadamente naqueles que armazenam substâncias voláteis;
- Eliminação de emissões gasosas na armazenagem e trasfega de fluídos com efeitos negativos no ambiente;
- Gestão de riscos e de segurança;
- Existência de procedimentos operacionais e de treino/formação do pessoal;
- Prevenir a corrosão por:
- Seleção do material de construção resistente ao produto armazenado;
 - Aplicação de métodos apropriados de construção;
 - Prevenção da entrada da água da chuva e do solo, e se necessário remoção de água acumulada no tanque;
 - Aplicada gestão de drenagem das águas da chuva nas bacias de armazenagem;
 - Aplicação de manutenção preventiva;
 - Adição, quando aplicável, de inibidores de corrosão ou proteção catódica no interior do tanque.
 - Prevenir o SCC (*stress corrosion cracking*) por: libertação do *stress* por tratamento a quente após soldadura e aplicação de inspeção baseada no risco.
- Implementação e manutenção de procedimentos operacionais e meios de gestão do sistema que assegurem:
- Instrumentação e alarme para níveis e pressões elevados e/ou instalação de válvulas de corte automáticas;
 - Instruções operacionais adequadas para prevenir transbordo durante a operação de enchimento de um tanque;
 - Espaço suficiente para receber uma transferência.

- Aplicação de deteção de fugas em armazenagem de líquidos que potencialmente podem causar contaminação de solos. Podem ser aplicadas 4 técnicas diferentes de deteção de fugas:
 - Colocação de barreiras de prevenção;
 - Inventário de verificações;
 - Método acústico de emissão;
 - Monitorização de vapor nos solos.
- Atingir um risco negligenciável de contaminação do solo a partir do fundo e das ligações ao fundo e à parede do tanque. Contudo, caso a caso devem ser identificadas as situações em que o nível de risco aceitável” é suficiente;
- Mediadas de proteção podem ser obtidas com a aplicação de proteções ou revestimentos resistentes ao fogo, paredes antifogo, sistemas de arrefecimento a água.
- Minimização do n.º de flanges substituindo-se por ligações soldadas;
- Seleção correta dos materiais e da construção para o processo em causa. Monitorização focada nas válvulas de alto risco e aplicação de válvulas de controlo rotativas e bombas de velocidade variável;
- O tanque da nafta pesada associado ao novo projeto de conversão será do tipo teto fixo com ecrã flutuante interior com selagem dupla;
- As superfícies exteriores dos tanques são pintadas com tinta com capacidade de reflexão das radiações superior a 70%.

Central de cogeração

- Utilização de separadores de óleos e hidrocarbonetos para o tratamento das águas pluviais contaminadas (efluente oleoso);
- Aumento da eficiência energética através do recurso a um sistema de cogeração, produção simultânea de eletricidade e calor;
- Utilização de um sistema computadorizado avançado para atingir um desempenho elevado das caldeiras de recuperação, com condições de combustão otimizadas.
- Utilização de gás natural como combustível o que implica níveis de emissão de partículas normalmente inferiores a 5 mg/Nm³, sem aplicação de medidas técnicas adicionais;
- O gás natural é praticamente isento de enxofre pelo que a sua combustão não dá origem a emissões atmosféricas de SO₂ significativas, facto que é igualmente válido para o *fuel* gás produzido na Refinaria;
- Queimadores de baixa emissão de NO_x, com pré-mistura a seco - *Dry Low NO_x*;